

# Grenzflächenuntersuchungen am Tunnelkontakt einer MOCVD-präparierten Tandemsolarzelle

## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)  
im Fach Physik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Humboldt-Universität zu Berlin

von  
Herr Dipl.-Phys. Ulf Seidel  
geboren am 10.04.1976 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:

Prof. Dr. Christian Limberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. R. Manzke
2. Dr. habil. T. Hannappel
3. Prof. Dr.-Ing. M. Heuken

eingereicht am: 09.01.2007

Tag der mündlichen Prüfung: 10.07.2007



## Zusammenfassung

**Ulf Seidel: Grenzflächenuntersuchungen am Tunnelkontakt einer Tandemsolarzelle**

In dieser Arbeit wurde eine Tandemsolarzelle aus III-V-Verbindungshalbleitern auf der Gitterkonstanten von InP mit einem neuartigen Tunnelkontakt entwickelt. Für die Entwicklung der monolithischen Präparation wurden insbesondere kritische Heterogrenzflächen im Bereich des Tunnelkontaktes mit oberflächensensitiven Messmethoden untersucht. Die Tandemsolarzelle bestand aus Einzelsolarzellen mit Absorberschichten aus  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  ( $E_g = 0,73 \text{ eV}$ ) und  $\text{In}_{0,78}\text{Ga}_{0,22}\text{As}_{0,49}\text{P}_{0,51}$  ( $E_g = 1,03 \text{ eV}$ ), deren Serienschaltung mit einem Tunnelkontakt (ESAKI-Diode) erfolgte, der aus einer sehr dünnen n-dotierten InGaAs- und einer p-dotierten GaAsSb-Schicht bestand. Die III-V-Halbleiterschichten wurden mit metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOCVD) einkristallin auf einem InP(100)-Substrat gitterangepasst präpariert. Insbesondere wurde der Einfluss der Präparation von InGaAs-Oberflächen auf die Schärfe der InGaAs/GaAsSb-Grenzfläche *in-situ* mit Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS) und nach einem kontaminationsfreien Transfer ins Ultrahochvakuum (UHV) mit Photoelektronenspektroskopie (UPS und XPS) und mit niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) untersucht. Dabei konnten erstmals drei verschiedene Rekonstruktionen der MOCVD-präparierten InGaAs-Oberflächen beobachtet werden, die von der Heiztemperatur unter reinem Wasserstoff abhängig waren. Die Arsen-reiche InGaAs-Oberfläche wurde für Temperaturen kleiner als  $390^\circ\text{C}$  beobachtet und zeigte im LEED-Bild eine  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion. Im Temperaturbereich von  $390^\circ\text{C}$  bis etwa  $500^\circ\text{C}$  wurde eine  $(2 \times 4)$ -Rekonstruktion beobachtet, über  $500^\circ\text{C}$  war die InGaAs-Oberfläche  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ -rekonstruiert. Anschließend erfolgte die Untersuchung des Wachstums von dünnen GaAsSb-Schichten auf diesen drei InGaAs-Oberflächenrekonstruktionen. XPS-Messungen zeigten, dass das Sb/As-Verhältnis im GaAsSb beim Wachstum auf der As-reichen  $(4 \times 3)$ -rekonstruierten Oberfläche in den ersten Monolagen zu gering war. Die Präparation des GaAsSb auf den beiden anderen InGaAs-Oberflächen lieferte dagegen in beiden Fällen ein deutlich höheres Sb/As-Verhältnis. Wegen der unterschiedlichen Wachstumstemperaturen von  $500^\circ\text{C}$  für GaAsSb und  $600^\circ\text{C}$  für die Struktur der InGaAsP-Topzelle war eine Temperaturänderung während des Wachstums der Tandemsolarzelle nötig. Durch den Vergleich der RA-Spektren beim Wachstum der Topzelle mit einem Referenzspektrum konnte das Heizen während des InP-Wachstums an dieser Stelle als die vorteilhafteste Präparationsmethode beurteilt werden. Abschließend wurden Tandemsolarzellen mit verschiedenen dicken Absorberschichten der InGaAsP-Topzelle hergestellt, um eine optimale Anpassung der Ströme zu erreichen, die durch die beiden Einzelzellen in der Tandemsolarzelle fließen. Der höchste Wirkungsgrad einer hier hergestellten Tandemsolarzelle betrug  $\eta = 7,3\%$  unter einem gefilterten Sonnenspektrum, welches eine GaAs(100)-basierte Tandemsolarzelle mit großen Bandlücken ( $E_g \geq 1,4 \text{ eV}$ ) simulierte. Die Kombination einer solchen Tandemsolarzelle mit großen Bandlücken mit der hier entwickelten InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzelle mit niedrigen Bandlücken hat das Potential, für konzentriertes Sonnenlicht eine Konversionseffizienz von deutlich über 40% zu erreichen.

**Schlagwörter:**

Solarzellen, III-V-Halbleiter, Grenzfläche, Tunneldiode

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	III-V-Halbleiter . . . . .	5
2.2	Grenzflächen von Halbleitern . . . . .	8
2.2.1	Halbleiter-Vakuum-Grenzflächen . . . . .	8
2.2.2	Halbleiter-Halbleiter-Grenzflächen . . . . .	13
2.2.3	Der p/n-Übergang . . . . .	16
2.3	Elektronische Struktur von III-V-Halbleitern und deren Oberflächen .	18
2.4	Solarzellen . . . . .	22
2.4.1	Solarzellen mit einem p/n-Übergang . . . . .	23
2.4.2	Multi-junction-Solarzellen . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Experimentelle Techniken</b>	<b>33</b>
3.1	Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOCVD) . . . . .	33
3.2	Methoden zur Oberflächencharakterisierung . . . . .	37
3.2.1	In-Situ Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS) . . . . .	37
3.2.2	Photoelektronenspektroskopie (UPS, XPS) . . . . .	41
3.2.3	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) . . . . .	47
3.3	Methoden zur Materialcharakterisierung . . . . .	50
3.3.1	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	50
3.3.2	Messung von Dotierungsprofilen ( <i>C-V-Profilung</i> ) . . . . .	52
3.4	Prozessierung und Charakterisierung der Solarzellen . . . . .	55
3.4.1	Photolithographie . . . . .	55
3.4.2	Messungen am Sonnensimulator . . . . .	57
3.4.3	Quanteneffizienzmessungen . . . . .	59
3.5	MOCVD Wachstum von III-V-Halbleitern auf InP(100) . . . . .	60
3.5.1	Standardeinstellungen . . . . .	60
3.5.2	Dotierung von InP, InGaAs, InGaAsP und GaAsSb . . . . .	63

---

<b>4</b>	<b>Tandemsolarzelle mit einem InGaAs/GaAsSb-Tunnelkontakt</b>	<b>65</b>
4.1	Aufbau der InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzelle . . . . .	65
4.1.1	Einzelzellen aus InGaAs und InGaAsP . . . . .	68
4.1.2	Der Tunnelkontakt aus n-InGaAs und p-GaAsSb . . . . .	74
4.2	MOCVD-präparierte InGaAs-Oberflächen . . . . .	77
4.2.1	Oberflächenrekonstruktionen von InGaAs . . . . .	77
4.2.2	Elektronische Struktur der InGaAs-Oberflächen . . . . .	88
4.3	Präparation einer Tunneldiode für die InGaAs/InGaAsP-Tandem- solarzelle . . . . .	96
4.3.1	Präparation von GaAsSb auf InGaAs . . . . .	96
4.3.2	Präparation von InP auf GaAsSb . . . . .	100
4.4	Leistungsmerkmale der Tandemsolarzellen . . . . .	104
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>119</b>
A.1	Prozessschritte der Photolithographie . . . . .	119
A.2	InGaAsP . . . . .	120
A.3	Simulation der EQE für InGaAsP-Solarzellen . . . . .	121

# Kapitel 1

## Einleitung und Aufgabenstellung

Der stetig steigende Energiebedarf der Menschheit kann in der Zukunft nicht mehr in dem Maße durch fossile Brennstoffe gedeckt werden, wie es heute der Fall ist. Schätzungen zufolge werden bis Mitte des 21. Jahrhunderts die Erdöl- und Erdgasvorkommen und bis Ende des Jahrhunderts die Kohlevorkommen erschöpft sein [1]. Um einem drohenden Energieengpass vorzubeugen, muss im Hinblick auf Nachhaltigkeit ein Übergang zur Nutzung regenerativer Energien erfolgen. Im Jahr 2005 betrug in Deutschland der Anteil erneuerbarer Energien am Gesamtbruttostromverbrauch erstmals über 10%. Der Anteil des durch Photovoltaik erzeugten Stroms lag jedoch nur bei 0,16% (1 GWh) [2].

Kommerziell erhältliche Solaranlagen bestehen derzeit zum größten Teil aus Siliziumsolarzellen. Unter Laborbedingungen wird mit multikristallinem Silizium ein Wirkungsgrad von über 20% und mit einkristallinem fast 25% erreicht [3, 4]. Durch die Verschaltung zu großflächigen Modulen in den Solaranlagen kommt es jedoch zu Verlusten. Der Modulwirkungsgrad von Solaranlagen aus multikristallinem Silizium, deren weltweiter Marktanteil bei ca. 85% liegt, beträgt dann beispielsweise nur noch 15% [5].

Der maximal erreichbare theoretische Wirkungsgrad für eine Solarzelle mit nur einem Absorbermaterial liegt bei etwa 31% [6, 7]. Die besten Solarzellen aus Silizium und Galliumarsenid (GaAs) erreichen derzeit unter Laborbedingungen etwa 25% [8], was nahe dem theoretischen Limit liegt. Unvermeidbare und inhärente Verlustmechanismen, welche die Konversionseffizienz in solchen Einzelsolarzellen begrenzen, erfolgen durch Absorptions- und Thermalisierungsverluste. Besteht eine Solarzelle aus einem Halbleitermaterial mit der Bandlücke  $E_g$ , dann wird der Teil des Lichtes, dessen Energie kleiner als die der Bandlücke ist, nicht im relevanten Bereich der Solarzelle (d.h. im p/n-Übergang) absorbiert und kann deshalb nicht in elektrische Energie umgewandelt werden. Auf der anderen Seite entstehen Thermalisierungs-

verluste, wenn Licht mit einer Energie, die größer ist als die Bandlücke, absorbiert wird. Die heißen Ladungsträger äquilibrieren mit dem Kristallgitter, relaxieren zu den Bandkanten und geben ihre Überschussenergie in Form von Wärme an das Material ab. Durch eine Reduzierung der thermischen und der transmissionsbedingten Verluste erfolgt in sogenannten Mehrfachsolarzellen (*Multi-junction*-Solarzellen) eine effizientere Umwandlung des Sonnenlichtes in elektrische Energie. Dabei werden Einzelsolarzellen mit Absorbermaterialien zunehmender Bandlücken übereinander gestapelt. In einer monolithischen Stapelsolarzelle wird die gesamte Zellenstruktur gitterangepasst, d.h. epitaktisch auf einem Substrat abgeschieden und die Subzellen werden seriell miteinander verschaltet. Die oben liegende Einzelzelle, d.h. die dem einfallenden Licht am nächsten liegende Teilzelle, hat in einer solchen *Multi-junction*-Solarzelle die größte Bandlücke.

Für die Herstellung von *Multi-junction*-Solarzellen sind III-V-Halbleiter prädestiniert, da sie stabile Verbindungen beinhalten, mit welchen verschiedene Bandlücken bei einer festgelegten Kristallgitterkonstante hergestellt werden können. Mit der sogenannten metallorganischen Gasphasenabscheidung (*engl. metal organic chemical vapor deposition, MOCVD*) gibt es ein industrienahes Verfahren für das monolithische Abscheiden einkristalliner Schichten auf einem geeigneten Substrat. Über ein patentiertes Transfersystem zum Ultrahochvakuum (UHV) wurde die Methode der MOCVD in der Abteilung auch der Grundlagenforschung zugänglich gemacht, so dass sich hier eine direkte Verbindung zwischen Forschung und industrieller Anwendung ergibt.

Mit der derzeitigen Weltrekordsolarzelle wurde bereits ein Wirkungsgrad von 39% unter konzentriertem Sonnenlicht [9] erreicht. Sie ist eine Stapelsolarzelle aus drei Absorbermaterialien (Ge, GaInAs und InGaP) mit Bandlücken von etwa 0,7, 1,4 und 1,9 eV. Diese Kombination von Bandlücken ist laut theoretischen Betrachtungen für eine Tripelsolarzelle nicht ideal. Sie entspricht im Prinzip einer Kombination für eine Vierfachsolarzelle, in welcher eine Subzelle mit einer Bandlücke von 1,0 eV fehlt [7]. Die oben dargestellte Tripelzelle wurde von der Firma Spectrolab monolithisch gitterangepasst auf einem Germanium(100)-Substrat mit Hilfe der MOCVD-Technik gewachsen. Auf der Gitterkonstanten von Ge, die fast genau der von GaAs entspricht, gibt es bisher keine für Solarzellen geeignete III-V-Verbindung mit einer Bandlücke im Bereich von 1 eV. Mit stickstoffhaltigen III-V-Halbleitern wie GaInAsN kann zwar gitterangepasst zu Ge bzw. GaAs eine Verbindung mit einer Bandlücke im Bereich von 1 eV erreicht werden, aber darin sind die Diffu-



sionslängen der Ladungsträger für eine Solarzellenanwendung bisher zu gering. Ein anderer Ansatz ist, eine Vierfachzelle aus zwei monolithischen Tandemzellen, die auf Substraten unterschiedlicher Gitterkonstanten einkristallin gewachsen wurden, aufzubauen [10]. Dabei werden auf der Gitterkonstanten von Indiumphosphid (InP) die kleinen Bandlücken von  $E_g < 1,4\text{ eV}$  gewachsen, während die Materialien mit Bandlücken von  $E_g > 1,4\text{ eV}$  weiterhin auf GaAs abgeschieden werden. Die jeweilige Anzahl der Teilzellen ist nicht zwangsläufig auf zwei beschränkt. Das Kombinieren dieser beiden *Multi-junction*-Zellen kann mechanisch, durch langsame Änderung der Gitterkonstante beim Wachstum (*grading*), durch sogenanntes *wafer bonding* [10] oder durch die spektrale Separation des Sonnenlichtes, wie in einer Cassegrainian-Anordnung [11], geschehen.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, eine Tandemsolarzelle aus III-V-Halbleitern zu entwickeln, die auf den Teil des Sonnenspektrums abzielt, der durch GaAs nicht absorbiert wird. Aus einer Abschätzung von theoretischen Werten könnte in der Praxis für eine solche Tandemzelle ein Wirkungsgrad von 8,4% unter GaAs erreicht werden [10]. Im Vergleich zur Effizienz von 4,6%, die mit der Germanium-Solarzelle in der Tripelsolarzelle erreicht wird [12], würde dies eine deutliche Steigerung bedeuten und ein Gesamtwirkungsgrad von über 40% wäre möglich. Die beiden Teilzellen der Tandemsolarzelle werden mit einem sogenannten Tunnelkontakt in Serie geschaltet, d.h. einer ESAKI-Diode, die im linearen I-U-Bereich betrieben wird und dort nahezu ohmsches Verhalten zeigt. Sowohl beide Teilzellen als auch der Tunnelkontakt sollten mit der MOCVD-Technik aus III-V-Materialien, die gitterangepasst zu InP(100) sind, monolithisch gewachsen und charakterisiert werden. Anhand von oberflächenempfindlichen Messungen sollte der Aufbau der dünnen Schichten und der Hetero-Grenzflächen des Tunnelkontaktes innerhalb der Tandemzelle untersucht und verbessert werden. Ein Ziel dabei war es, möglichst scharfe Grenzflächen zwischen den beiden funktionalen Schichten des Tunnelkontakts bzw. zu den umliegenden Barrierschichten zu präparieren und zu charakterisieren.

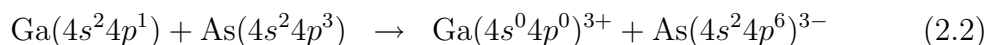
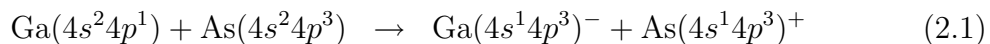


# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 III-V-Halbleiter

Die chemischen Verbindungen der Elemente Aluminium, Gallium, Indium aus der Hauptgruppe IIIb und Phosphor, Arsen, Antimon aus der Hauptgruppe Vb des Periodensystems werden als III-V Halbleiter bezeichnet. Sie alle kristallisieren in der Zinkblende-Struktur, deren Einheitszelle sich aus zwei kubisch-flächenzentrierten (*fcc* - *face centered cubic*) Grundgittern mit gleicher Gitterkonstante  $a$  zusammensetzt [13]. Eines der *fcc*-Gitter besteht ausschließlich aus Gruppe-III Atomen, das andere nur aus Gruppe-V Atomen, welches aber entlang der Raumdiagonalen  $d$  um  $d/4 = \sqrt{3}a/4$  gegenüber dem *fcc*-Gitter der Gruppe-III Atome verschoben ist (Abb. 2.1). Die chemische Bindung zwischen den dreiwertigen und den fünfwertigen Atomen (III. und V. Hauptgruppe) hat sowohl kovalenten als auch ionischen Charakter, wobei der kovalente Bindungsanteil in der Regel größer ist. Die Atome der Elemente aus der III. Hauptgruppe haben außerhalb der abgeschlossenen Schalen eine  $s^2p^1$ -Konfiguration, die der V. Hauptgruppe eine  $s^2p^3$ -Konfiguration. Die folgenden zwei Möglichkeiten für die Ausbildung der Bindungen sind denkbar (Bsp. GaAs):



In Gleichung 2.1 ist der kovalente Fall der Bindung beschrieben, bei dem es zur Ausbildung von tetrahedrischen  $s^1p^3$ -Hybridorbitalen kommt. Dabei gibt das Gruppe-V Atom ein Valenzelektron an das Gruppe-III Atom ab, so dass sich  $\text{III}^-$  und  $\text{V}^+$ -Ionen bilden, die je vier Valenzelektronen besitzen. Gleichung 2.2 beschreibt den Fall der ionischen Bindung. Hier ergibt sich ein attraktives Potential über die COULOMB-Wechselwirkung zwischen den negativen ( $\text{As}^{3-}$ ) bzw. positiven ( $\text{Ga}^{3+}$ ) Über-

schussladungen an den Ionen. Die realen Bindungen enthalten jedoch Anteile von beiden Fällen. Sie sind also teils kovalent, teils ionisch. Die Bindungen bauen sich aus  $s^1p^3$ -Hybridorbitalen auf und stehen in einem tetrahedrischen Winkel von  $109,5^\circ$  zueinander. Jedes Atom geht damit Bindungen mit vier nächsten Nachbarn ein und steuert jeweils ein Elektron für jede der vier Bindung bei, so dass jede Bindung aus zwei Spin-gepaarten Elektronen besteht.

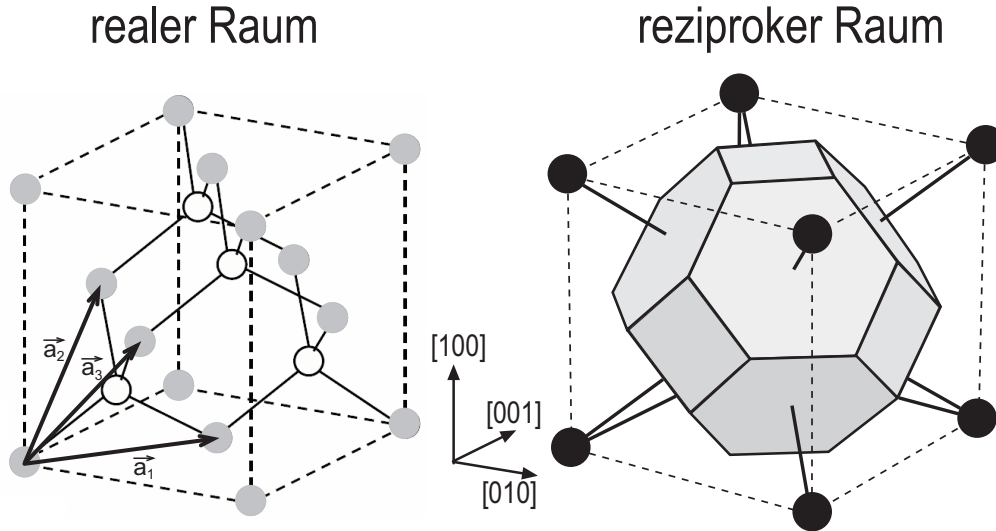


Abbildung 2.1: links: Kristallstruktur des *fcc*-Gitters im realen Raum mit Basisvektoren; Gruppe-V Atome sind grau, Gruppe-III Atome weiß - rechts: 1. BRILLOUIN-Zone des *fcc*-Gitters im reziproken Raum

Die kristallographische Beschreibung der Einheitszelle der Zinkblende-Struktur erfolgt mit den primitiven Einheitsvektoren des *fcc*-Gitters und einer zweiatomigen Basis. Betrachtungen der elektronischen Struktur eines Kristalls erfolgen jedoch im reziproken Raum (Impulsraum). Zwischen den primitiven Einheitsvektoren des realen Kristallgitters  $\vec{a}_i$  und denen des reziproken Raumes  $\vec{b}_i$  gilt folgender Zusammenhang [13]:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3} \quad i, j, k = 1, 2, 3 \text{ zyklisch} \quad (2.3)$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{a}{2} (0, 1, 1) & \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} (-1, 1, 1) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2} (1, 0, 1) & \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} (1, -1, 1) \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (1, 1, 0) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (1, 1, -1)$$

Das *fcc*-Gitter bildet im reziproken Raum ein *bcc*-Gitter (*body centered cubic*) und umgekehrt. Analog zur WIGNER-SEITZ-Zelle des realen Raumes definiert die 1. BRILLOUIN-Zone (1.BZ) eine spezielle Einheitszelle im reziproken Raum. Demnach hat die 1.BZ des *fcc*-Gitters die gleiche Form wie die WIGNER-SEITZ-Zelle des *bcc*-Gitters (Abb. 2.1).

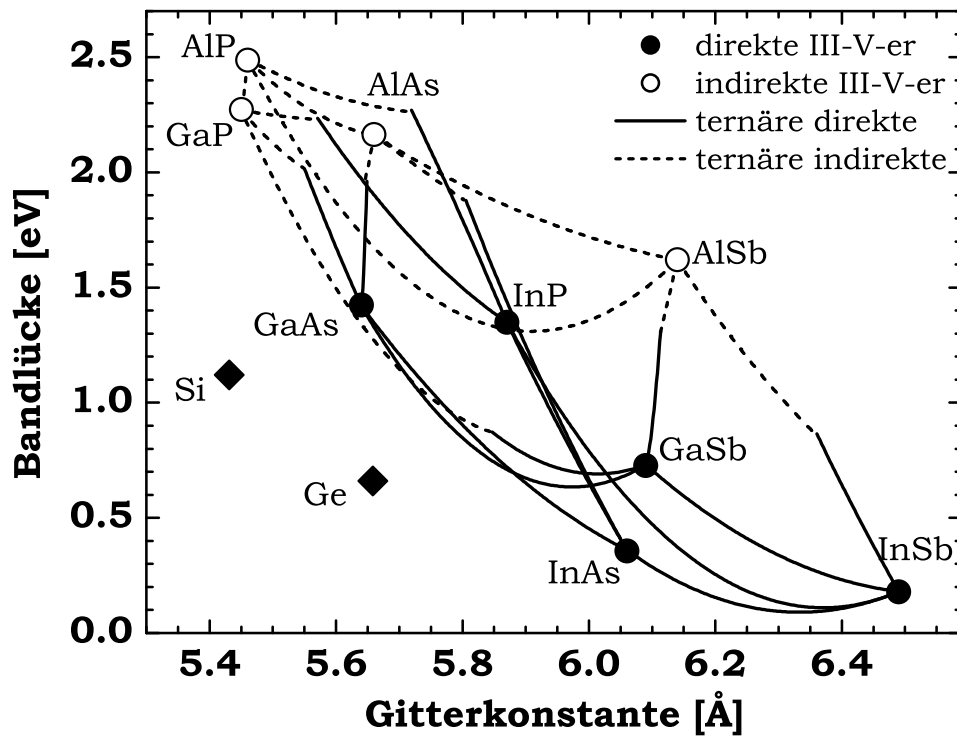


Abbildung 2.2: Bandlückenenergien in Abhängigkeit der Gitterkonstanten für alle binären III-V Halbleiter – ternäre Verbindungen sind durch die Linien zwischen den binären Materialien dargestellt.

Die Bandlücken  $E_g$  der III-V Halbleiter liegen zwischen 2,5 eV (AlP) und 0,2 eV (InSb). Ihre Gitterkonstanten variieren von 5,45 Å bis 6,49 Å. Eine Mischung zweier oder dreier binärer III-V Verbindungen ist möglich. Mischkristalle aus drei Elementen bezeichnet man als ternäre (z.B. InGaAs), aus vier Elementen als quaternäre Verbindungen (z.B. InGaAsP). Bei den ternären Verbindungen sind sowohl Misch-

kristalle aus zwei Gruppe-III Elementen und einem Gruppe-V Element (InGaAs) als auch umgekehrt (GaAsSb) möglich. Quaternäre Mischungen können aus drei dreiwertigen und einem fünfwertigen Element (InAlGaAs), ebenso aus zwei dreiwertigen und zwei fünfwertigen Elementen (InGaAsP) oder aber auch aus einem dreiwertigen Element und drei Gruppe-V Elementen (GaAsPSb) bestehen. Bandlücke und Gitterkonstante solcher Mischkristalle werden durch das Mischungsverhältnis (Komposition) bestimmt. Bei Mischkristallen kann die Gitterkonstante nach dem VEGARD'schen Gesetz linear aus den gemischten Materialien  $A$  und  $B$  interpoliert werden [14]. Demnach ergibt sich für einen Mischkristall  $A_xB_{1-x}$  die Gitterkonstante

$$a(A_xB_{1-x}) = x \cdot a(A) + (1 - x) \cdot a(B) \quad (2.5)$$

Die Abhängigkeit der Bandlücke von der Komposition ist jedoch nicht linear. Die Abweichung vom linearen Verhalten wird durch einen sogenannten *bowing-parameter*  $C$  in Gleichung 2.6 beschrieben. Dieser ist typischerweise größer als null, das heißt, die Bandlücke des Mischkristalls ist kleiner als durch lineare Interpolation errechnet.

$$E_g(A_xB_{1-x}) = x \cdot E_g(A) + (1 - x) \cdot E_g(B) - x(1 - x) \cdot C \quad (2.6)$$

In Abbildung 2.2 sind die binären und ternären III-V-Halbleiter mit ihren Bandlücken und Gitterkonstanten dargestellt [13].

## 2.2 Grenzflächen von Halbleitern

### 2.2.1 Halbleiter-Vakuum-Grenzflächen

Beim epitaktischen Wachstum von III-V-Halbleitern mittels der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOCVD) wird in der Regel auf der (100)-Oberfläche gewachsen. Deshalb wird im Folgenden nur diese Oberfläche betrachtet. An der Oberfläche eines Einkristalls ist die Translationssymmetrie des Kristallgitters gebrochen. Die Orientierung der Oberfläche wird durch den zu ihr normalen, reziproken Gittervektor angegeben (MILLER'sche Indizes<sup>1</sup>). An der Kristalloberfläche werden die Bindungen zwischen den Atomen nicht fortgesetzt und es entstehen ungesättigte Bindungen, die auch als *dangling bonds* bezeichnet werden. Wegen des damit verbundenen Verlustes der Spin-Paarung, sind *dangling bonds* instabil, was dazu führt, dass sich die Oberflächenatome zur Reduzierung der freien Energie neu anordnen. Diese neue

<sup>1</sup>William Hallows Miller 1801-1880: britischer Mineraloge, Kristallograph und Physiker

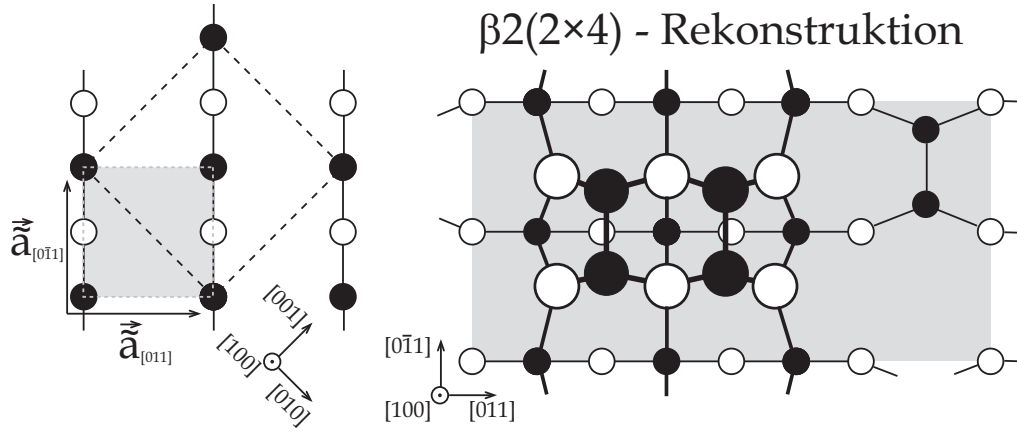
Anordnung von Bindungen an der Oberfläche nennt man auch Oberflächenrekonstruktion. Die einfachste Form der Rekonstruktion ist die Relaxation, bei der die Oberflächenatome gegenüber dem Volumenkristallgitter veränderte Positionen haben, die Periodizität der Oberfläche gegenüber der im Volumen jedoch unverändert bleibt. Bei rekonstruierten Oberflächen ändern die Atome ebenfalls ihre Positionen, was aber mit einer Änderung der Oberflächenperiodizität einhergeht und folglich zur Reduzierung der Symmetrie führt. Oberflächenrekonstruktionen sind typischerweise bei den (100)-Halbleiteroberflächen zu beobachten, Relaxation tritt beispielsweise bei (110)-Oberflächen auf.

Oberflächenrelaxation und -rekonstruktion können bei Halbleitern allgemein durch drei Prinzipien erklärt werden [15, 16]:

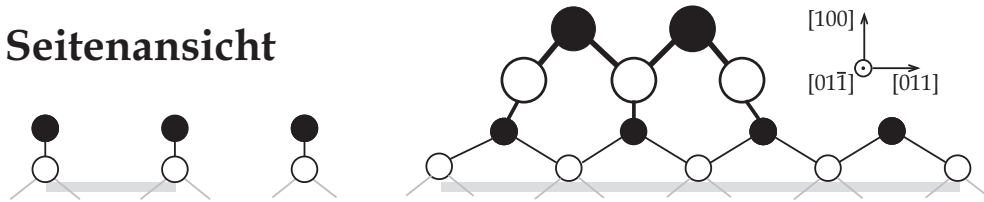
1. Die Oberflächenenergie wird durch atomare Relaxation verringert. Es entstehen dabei keine neuen Bindungen.
2. Durch Oberflächenrekonstruktion und der damit verbundenen Ausbildung neuer Bindungen wird die Gesamtenergiedichte der Oberfläche minimiert.
3. Relaxation und Rekonstruktion unterliegen der „*electron counting rule*“ (ECR). Die Oberfläche erhält dadurch halbleitenden Charakter.

In **Prinzip 1** wird die Tatsache beschrieben, dass für Spin-ungepaarte Elektronen in den *dangling bonds* ein vollständig gepaarter, energetisch günstigerer Zustand durch atomare Relaxation herbeigeführt werden kann. Dabei relaxiert ein Atom etwas zum Kristall hin, stellt sein ungepaartes Elektron für die Spin-Paarung mit dem eines Nachbaratoms (ebenfalls aus einer offenen Bindung) zur Verfügung, welches seinerseits vom Kristall weggedrückt wird. Dieser Prozess kann eine Rehybridisierung der *dangling-bond*-Orbitale zur Folge haben. Zur Reduzierung der Oberflächenenergie kann, abgesehen vom Relaxationsprozess, die Ausbildung neuer Bindungen zwischen Oberflächenatomen erforderlich werden (**Prinzip 2**). Die dadurch erreichte Spin-Paarung führt im Valenzband zu vollständig besetzten und im Leitungsband zu vollständig unbesetzten Energiezuständen und dadurch zur halbleitenden Natur der Oberfläche. In **Prinzip 3** wird die Erfüllung der ECR gefordert [17, 18]. Diese besagt, dass die Oberflächenenergie verringert werden kann, wenn alle Orbitale der eher kationischen dreiwertigen Oberflächenatome unbesetzt und alle Orbitale der eher anionischen fünfwertigen Atome gefüllt sind, also ihre *dangling-bonds* Spin-gepaart sind.

## Draufsicht



## Seitenansicht



- 1. Lage: 5-wertige Atome    ○ 2. Lage: 3-wertige Atome  
 ● 3. Lage: 5-wertige Atome    ○ 4. Lage: 3-wertige Atome

Abbildung 2.3: links: Oberflächeneinheitszelle (grau) der (100)-Oberfläche in Drauf- und Seitenansicht - Die Projektion der Volumeneinheitszelle ist schwarz gestrichelt eingezeichnet. - rechts: Änderung der Oberflächeneinheitszelle am Beispiel einer  $\beta 2(2 \times 4)$ -rekonstruierten Oberfläche [19].

Durch eine zweidimensionale Einheitszelle kann die Symmetrie der Oberflächenrekonstruktion (im Weiteren nur noch als Rekonstruktion bezeichnet) charakterisiert werden. Ausgehend von der Draufsicht der Volumeneinheitszelle aus Abbildung 2.1 (links) zeigen die Basisvektoren der Oberflächeneinheitszelle  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  für primitive Rekonstruktionen in die  $[0\bar{1}1]$  und die  $[011]$  Richtung:

$$\vec{a}_1 = \vec{a}_{[0\bar{1}1]} = \frac{a}{2}(0, -1, 1) \quad \text{und} \quad \vec{a}_2 = \vec{a}_{[011]} = \frac{a}{2}(0, 1, 1) \quad (2.7)$$

Ihre Länge wird in Einheiten der atomaren Abstände des Oberflächengrundgitters angegeben, welche nicht gleichbedeutend mit der Gitterkonstanten  $a$  sind. Die in Abbildung 2.3 dargestellten Oberflächen-Basisvektoren  $\vec{a}_{[0\bar{1}1]}$  und  $\vec{a}_{[011]}$  haben dann



die Länge

$$|\vec{a}_{[0\bar{1}1]}| = |\vec{a}_{[011]}| = \frac{1}{\sqrt{2}} a. \quad (2.8)$$

Eine nicht rekonstruierte Oberfläche, wie sie in Abbildung 2.3 links zu sehen ist, besitzt eine  $(1 \times 1)$  Symmetrie. Die zugehörige Oberflächeneinheitszelle ist grau hinterlegt. Im rechten Teil von Abbildung 2.3 ist eine in  $(2 \times 4)$  Symmetrie rekonstruierte Oberfläche dargestellt, wie sie beispielsweise für GaAs und InAs typisch ist. Die Ausdehnung der kleinstmöglichen Oberflächeneinheitszelle beträgt hier in  $[0\bar{1}1]$  Richtung  $2|\vec{a}_{[0\bar{1}1]}|$  und in  $[011]$  Richtung  $4|\vec{a}_{[011]}|$ . Die Bezeichnung dieser Rekonstruktion in Einheiten der Basisvektoren der Volumeneinheitszelle lautet also  $(\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a) \equiv (2\vec{a}_{[0\bar{1}1]} \times 4\vec{a}_{[011]})$ , wird aber mit  $(2 \times 4)$  abgekürzt. Außer den primitiven Rekonstruktionen sind auch zentrierte Rekonstruktionen möglich. Um hierfür die kleinstmögliche Oberflächeneinheitszelle aufzuspannen, müssen die Basisvektoren um  $45^\circ$  gedreht werden, so dass sie dann in  $[001]$  und  $[010]$  Richtung zeigen. Für die Arsen-reiche GaAs(100)-Oberfläche ist die zentrierte  $(4 \times 4)$  Rekonstruktion typisch. Sie wird durch die Notation  $R45^\circ(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$  ausgedrückt. Ebenso wird hierfür als abkürzende Schreibweise  $c(4 \times 4)$  verwendet.

Bei ternären III-V Mischkristallen wie InGaAs und GaAsSb können außer dem V/III Verhältnis an der Oberfläche auch die anteiligen Verhältnisse der dreiwertigen Elemente im Kristall (Komposition) für die Rekonstruktion von Bedeutung sein. Bei InGaAs ist beispielsweise die Komposition  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  gitterangepasst zu InP. Die Gruppe-III Gitterplätze sind also zu 53% durch Indium und zu 47% durch Gallium besetzt. An der Oberfläche kann dieses Mischungsverhältnis jedoch abweichen. Im Kristallvolumen des Zinkblende-Gitters sind keine Gruppe-III und Gruppe-V Gitterplätze ausgezeichnet. Dies ist an der Oberfläche nicht der Fall, weil hier durch die Rekonstruktion Verspannungen auftreten, die zur Ausbildung spezieller Gruppe-III und Gruppe-V Gitterplätze führt. Aufgrund der Verspannungen entstehen Gitterplätze, denen ein geringeres oder ein größeres Volumen zur Verfügung steht. Diese werden dann vom Element mit dem kleineren bzw. größeren Atomradius besetzt [20, 21]. Auf diese Weise kann es dazu kommen, dass sich die Konzentration eines Elementes in den obersten Atomlagen im Vergleich zum Volumen ändert. Bei einer Erhöhung der Konzentration spricht man von der Segregation des Elementes.

Die elektronische Bandstruktur  $E(\vec{k})$  wird unter anderem durch die Symmetrie des periodischen Kristallpotentials, in dem sich die Kristallelektronen bewegen, bestimmt. Der Impuls  $\vec{p}$  eines Elektrons ergibt sich aus seinem Wellenvektor  $\vec{k}$  über

$\vec{p} = \hbar \vec{k}$ . Wegen der Periodizität des Kristallpotentials genügt es, für  $\vec{k}$  nur Werte innerhalb der 1.BZ zu betrachten. Für das *fcc*-Gitter ist diese im linken Teil der Abbildung 2.4 dargestellt. Im Zentrum der 1. BZ liegt der  $\Gamma$ -Punkt ( $\vec{k} = (0, 0, 0)$ ). Weitere Punkte hoher Symmetrie sind ebenfalls eingezeichnet. Punkte gleicher Symmetrie (z.B. X) entsprechen gleichen Wellenvektoren und somit auch gleicher Energie in der Bandstruktur. Wegen unterschiedlicher Periodizitäten von Volumen und Oberfläche, unterscheidet man analog zur Volumen- und Oberflächeneinheit zelle auch zwischen Volumen-BRILLOUIN-Zone (VBZ) und Oberflächen-BRILLOUIN-Zone (OFBZ). Der Zusammenhang zwischen der VBZ des *fcc*-Gitters und der (100)-OFBZ wird in Abbildung 2.4 gezeigt. Der Mittelpunkt wird hier mit  $\bar{\Gamma}$  bezeichnet. Auf der rechten

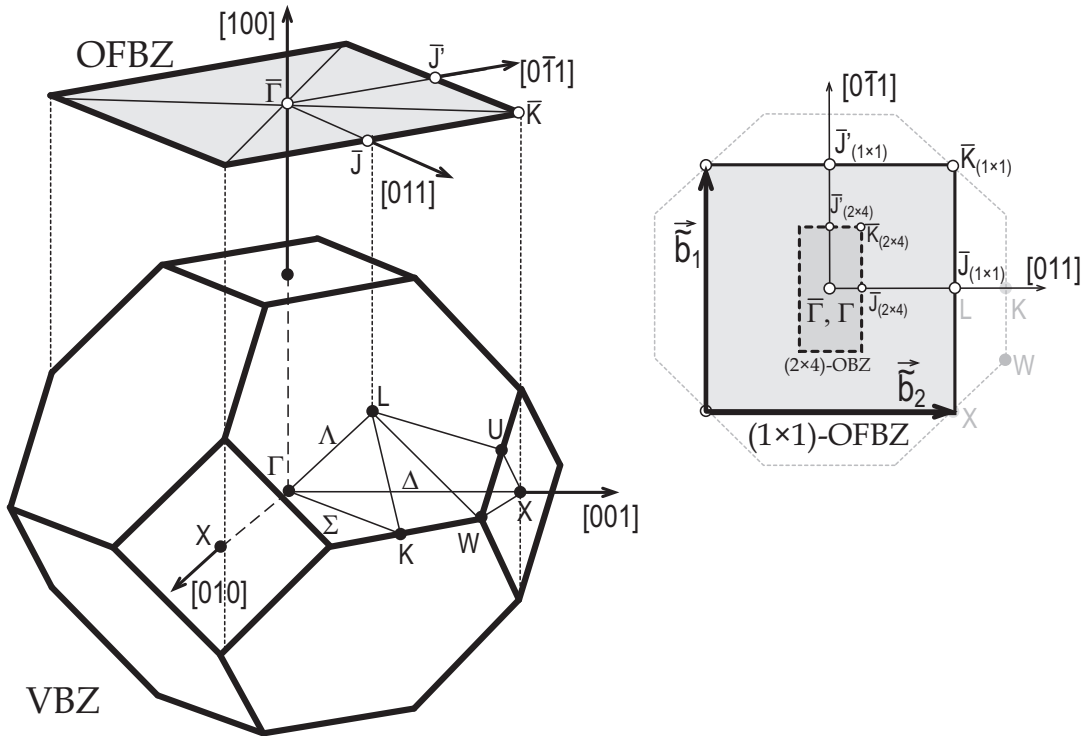


Abbildung 2.4: Zusammenhang zwischen der Volumen-BRILLOUIN-Zone des *fcc*-Gitters und der Oberflächen-BRILLOUIN-Zone der (100)-Oberfläche

Seite ist die OFBZ der  $(1 \times 1)$ -Symmetrie (Rekonstruktion) dargestellt. Die zugehörigen Oberflächen-Basisvektoren im reziproken Raum ergeben sich aus Gleichung 2.7 zu

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(0, -1, 1) \quad \text{und} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 1) \quad (2.9)$$

Die  $(1 \times 1)$ -OFBZ der (100)-Oberfläche ist demnach quadratisch mit einer Seitenlän-

ge von  $\frac{2\pi}{a}\sqrt{2}$  und einer diagonalen Ausdehnung von  $\frac{4\pi}{a}$ . Eine Änderung der Oberflächensymmetrie (z.B. durch Rekonstruktion) hat eine Verkleinerung der OFBZ um die entsprechende Periodizität zur Folge. Die in Abbildung 2.4 außerdem eingezeichnete  $(2 \times 4)$ -OFBZ ist beispielsweise im Vergleich zur  $(1 \times 1)$ -OFBZ in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung nur noch halb und in  $[011]$ -Richtung nur noch ein Viertel mal so groß.

Die Koordinaten der wichtigsten Punkte der VBZ und der OFBZ sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Jeder der Punkte ist nur einmal aufgelistet, obwohl einige in der 1. BZ mehrmals vorkommen. Den X-Punkt gibt es beispielsweise sechsmal in der VBZ, und zwar in der Mitte jedes Quadrates (siehe Abb. 2.4). Da im Volumen keine der Achsen (x,y,z) ausgezeichnet ist, sind alle X-Punkte gleichwertig. Bei der OFBZ kann es aufgrund einer spezifischen Rekonstruktion zu unterschiedlichen Periodizitäten entlang der entsprechenden Kristallrichtungen kommen. Deshalb wird beispielsweise bei der  $(2 \times 4)$ -OFBZ zwischen  $\bar{J}$  und  $\bar{J}'$  unterschieden (siehe Abb. 2.4 und Tab. 2.1).

Tabelle 2.1: Koordinaten der wichtigsten Punkte hoher Symmetrie im k-Raum, wie sie in Abb. 2.4 eingezeichnet sind

BZ Punkt	Koordinaten	Typ	Anzahl in 1.BZ
$\Gamma$	$\frac{2\pi}{a} (0, 0, 0)$	Volumen	1
X	$\frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$	Volumen	6
L	$\frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	Volumen	8
K	$\frac{3\pi}{2a} (0, 1, 1)$	Volumen	12
W	$\frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0\right)$	Volumen	24
$\bar{\Gamma}$	$\frac{2\pi}{a} (0, 0, 0)$	Oberfläche	1
$\bar{J}_{(1 \times 1)}$	$\frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	Oberfläche	4
$\bar{J}_{(2 \times 4)}$	$\frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right)$	Oberfläche	2
$\bar{J}'_{(2 \times 4)}$	$\frac{2\pi}{a} \left(0, -\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$	Oberfläche	2
$\bar{K}_{(1 \times 1)}$	$\frac{2\pi}{a} (0, 0, 1)$	Oberfläche	4

### 2.2.2 Halbleiter-Halbleiter-Grenzflächen

Eine Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Halbleitern wird als Halbleiter-Heterokontakt bezeichnet. Bei einem Heterokontakt aus Materialien unterschied-

licher Bandlücken muss es sogenannte Banddiskontinuitäten im Leitungs- und/oder Valenzband geben ( $\Delta E_L$ ,  $\Delta E_V$ , vgl. Abb. 2.5). Die einfachste Beschreibung der elektronischen Eigenschaften eines solchen Kontaktes erfolgt mit dem ANDERSON-Modell [22]. Dieses lineare Modell impliziert das Vakuumniveau als Referenzenergie. Die Valenzbanddiskontinuität ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten  $\Phi_1$

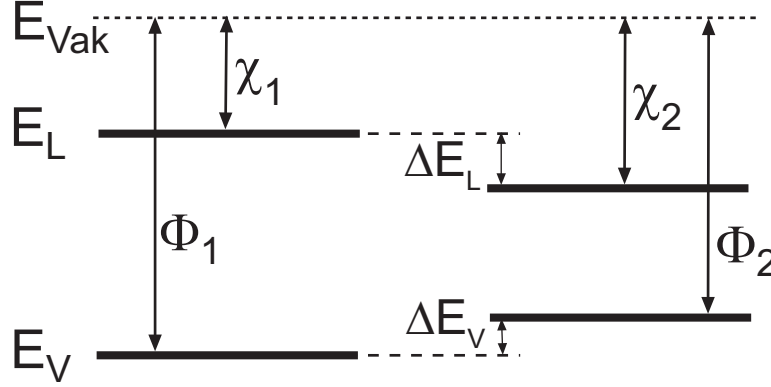


Abbildung 2.5: ANDERSON-Modell

und  $\Phi_2$ . Die Diskontinuität im Leitungsband wird durch die Differenz der Elektronenaffinitäten  $\chi_1$  und  $\chi_2$  bestimmt:

$$\begin{aligned}\Delta E_V &= \Phi_1 - \Phi_2 \\ \Delta E_L &= \chi_1 - \chi_2\end{aligned}\tag{2.10}$$

Von entscheidender Bedeutung sind diese Banddiskontinuitäten in elektronischen und optoelektronischen Bauelementen wie z.B. Halbleiter-Laserstrukturen, Resonanz-Tunneldioden und auch Solarzellen, insbesondere Solarzellen mit mehreren Bandlücken (*Multi-junction*-Solarzellen). Im thermodynamischen Gleichgewicht liegt das Fermi-Niveau, dessen Lage innerhalb der Bandlücke z.B. durch Dotierung verändert werden kann, auf beiden Seiten des Heterokontaktes bei der gleichen Energie ( $E_F(\vec{x}) = \text{const.}$ ). Das Gleichgewicht wird hier durch die Ausbildung von Raumladungszonen auf beiden Seiten der Grenzfläche erreicht. Diese bewirken eine Verbiegung der Bänder (um  $\Delta\varphi$ ) an der Grenzfläche des Heterokontaktes. Aufgrund unterschiedlicher Dotierungen  $N$  und Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  der beiden beteiligten Materialien kann sich die Ausdehnung der Raumladungszonen  $w$  deutlich unterscheiden ( $w \propto \sqrt{\epsilon \cdot \Delta\varphi / N}$  [23]). In Abbildung 2.6 ist links die energetische Lage von Valenz- und Leitungsband für p-InP und p-InGaAs relativ zum Vakuumniveau

dargestellt. Die sich daraus ergebenden Banddiskontinuitäten des Heterokontaktes  $\Delta E_L$  und  $\Delta E_V$  sind in der Abbildung rechts an der Grenzfläche indiziert. Die Ausdehnung der jeweiligen Raumladungszone ist in diesem Fall trotz gleicher Dotierung ( $N = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) sehr unterschiedlich.

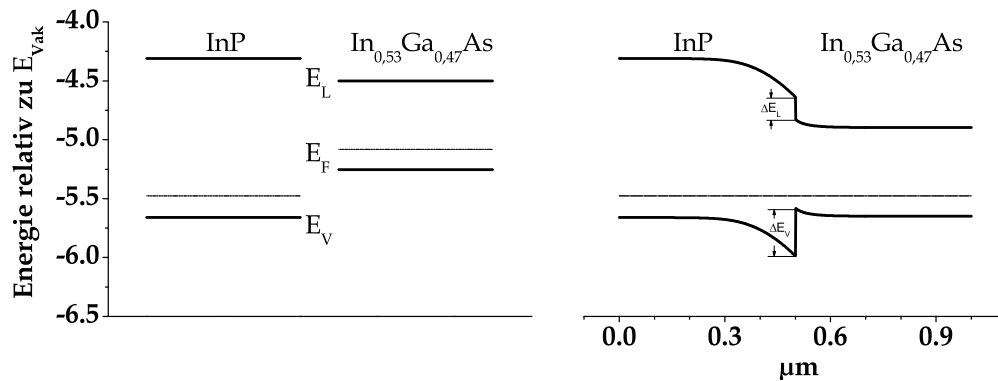


Abbildung 2.6: Bandverlauf am p-InP / p-InGaAs Heterokontakt: Die Simulation erfolgte mit der Software SimWindows [24]. Die p-Dotierung ist auf beiden Seiten mit  $p = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  gleich.

Für alle bisherigen Überlegungen zu einem Halbleiter-Heterokontakt wurde von einer idealen, atomar abrupten Grenzfläche ausgegangen. Experimentell ist dies jedoch nicht realisierbar. Allein aus der Tatsache, dass die Halbleiteroberfläche rekonstruiert und somit durch eine unvollständige oberste Atomlage abgeschlossen ist, lässt vermuten, dass diese mit in das Gitter der nächsten Schicht eingebaut wird. Die Oberflächenrekonstruktion hätte dann einen Einfluss auf den Aufbau des Heterokontaktes, welcher demnach für verschiedene Rekonstruktionen unterschiedlich aufgebaut sein kann. Selbst beim epitaktischen, idealen Lagenwachstum (FRANK-VAN DER MERWE-Wachstum [25]) entsteht dadurch ein Übergang an der Grenzfläche zwischen den verschiedenen III-V-Verbindungen, in welchem auch Zusammensetzungen mit undefinierten Eigenschaften entstehen können. Diese besitzen eine andere Gitterkonstante, was zu Verspannungen in diesem Bereich führen kann. Berücksichtigt man noch Effekte wie die Segregation eines Elementes, wird der Übergang deutlich breiter und kann sich sogar bis einige 10 Nanometer ausdehnen. Das sind bereits Schichtdicken, wie sie in modernen Halbleiter-Bauelementen verwendet werden. Durch eine geeignete Terminierung nach dem Ende des Wachstums der

unteren Schicht kann ein solcher Übergang deutlich in seiner Ausdehnung verringert werden. Beim GaAsSb/InP Heterokontakt wird beispielsweise eine schärfere Grenzfläche erreicht, wenn die GaAsSb-Schicht mit Arsen terminiert ist [26]. Weitere Ursachen für die Ausbildung eines nicht idealen Übergangs beim Wachstum eines Halbleiter-Heterokontaktes können sich aus dem experimentellen Verfahren ergeben. Beim MOCVD-Wachstum haben beispielsweise abgelagerte chemische Abfallprodukte in der Umgebung des Substrates einen Einfluss darauf.

### 2.2.3 Der p/n-Übergang

Ein spezieller Halbleiter-Kontakt ist der p/n-Übergang. Er ist ein wichtiger Bestandteil von III-V-Solarzellen und stellt den Übergang zwischen einer n-dotierten und einer p-dotierten Schicht dar. Abbildung 2.7.a zeigt die Lage von Valenz- und Leitungsband sowie der elektrochemischen Potentiale  $\eta_n = E_{F,n}$  der Elektronen und  $\eta_p = E_{F,p}$  der Löcher. Beim Kontakt der beiden elektrisch neutralen Seiten entsteht wegen des größeren elektrochemischen Potentials der Elektronen im n-dotierten Gebiet ein Diffusionsstrom der Elektronen von der n- zur p-dotierten Schicht. Löcher bewegen sich wegen ihres größeren elektrochemischen Potentials im p-dotierten Gebiet in Richtung der n-dotierten Seite. Durch die Verschiebung der elektrischen Ladungen entsteht eine sogenannte Raumladungszone um die Grenzfläche herum, in der ein elektrisches Feld von der n-dotierten zur p-dotierten Schicht zeigt. Die Diffusionsströme fließen bis zum Erreichen des elektrochemischen Gleichgewichtes, bei dem der Gradient der elektrischen Energie (bedingt durch das elektrische Feld) durch den Gradienten der elektrochemischen Energie (bedingt durch die Dotierungen) kompensiert wird. Es bildet sich eine Potentialdifferenz aus, die

$$\varphi^n - \varphi^p = \frac{kT}{e} \cdot \ln \frac{n_D n_A}{n_i^2} \quad (2.11)$$

beträgt [27], wobei  $n_A$  und  $n_D$  die Akzeptoren- bzw. Donatorendichte und  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerdichte ist. Abbildung 2.7.b zeigt diesen Gleichgewichtszustand. Die Potentialänderung erfolgt nicht abrupt an der Grenzfläche. Sie erstreckt sich über einen gewissen Bereich des n- und p-dotierten Gebietes ( $-w_p < x < w_n$ ), der Raumladungszone (RLZ). In ihr ist die elektrische Feldstärke von Null verschieden. Ihre Ausdehnung im Gleichgewicht ist im Wesentlichen von den Dotierungen abhängig [27]:

$$w = w_n + w_p = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{e} \frac{n_A + n_D}{n_A n_D} (\varphi^n - \varphi^p)} \quad (2.12)$$

Bei Solarzellen wird idealerweise alles Licht in der RLZ absorbiert, so dass die erzeugten Elektronen und Löcher durch das dort vorhandene elektrische Feld schnell voneinander getrennt werden können und somit eine Rekombination vermieden wird. Für III-V-Solarzellen typische Dotierkonzentrationen sind  $10^{16} \dots 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  auf der p-dotierten Seite und  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für die n-dotierte Seite. Aufgrund der unterschiedlich hohen Dotierungen erstreckt sich die RLZ zum größten Teil in der niedriger dotierten p-Schicht. Eine Abschätzung für die Ausdehnung der RLZ am p/n-Übergang in einer InGaAs-Solarzelle ergibt über Gleichung 2.12 mit  $p = n_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n = n_D = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_i = 6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  [28],  $T = 300 \text{ K}$  und  $\epsilon = 13,9$  [29] eine Breite von  $w_p \approx 300 \text{ nm}$  und  $w_n \approx 1 \text{ nm}$ . Typischerweise wird die p-dotierte Schicht mit etwa  $3 \mu\text{m}$  in n/p-Solarzellen aus III-V-Halbleitern viel dicker als die n-dotierte Schicht (ca.  $50 \text{ nm}$ ) gemacht. Somit erstrecken sich die Raumladungszonen jeweils nur über einen Teil der n- bzw. p-dotierten Schicht. Da die Diffusionslängen von Elektronen und Löchern in InGaAs für Dotierungen von  $p = n_A \leq 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  im Bereich von  $1$  bis  $3 \mu\text{m}$  [30, 31] liegen, können die Ladungsträger ohne zu rekombinieren in die RLZ diffundieren wo sie räumlich getrennt werden.

Wird der p/n-Übergang belichtet, so entstehen unterschiedliche elektrochemische Potentiale für Elektronen und Löcher und es kommt zu einer Aufspaltung des FERMI-Niveaus. Man spricht von sogenannten Quasi-FERMI-Niveaus für Elektronen und Löcher ( $E_{F,e^-}$  und  $E_{F,h^+}$ ), deren energetische Aufspaltung der chemischen Energie der photogenerierten Elektron-Loch-Paare entspricht. Die Potentialdifferenz entspricht der Leerlaufspannung (*open circuit voltage*  $U_{oc}$ ) einer Solarzelle. Für die vollständige Umwandlung der elektrochemischen Energie in elektrische Energie muss die durch die Dotierung gegebene Potentialdifferenz ( $\varphi^n - \varphi^p$ ) größer als die Aufspaltung der Quasi-FERMI-Niveaus unter Belichtung sein [27]. Bei dem in Abbildung 2.7.c dargestellten, belichteten p/n-Übergang ist  $e(\varphi^n - \varphi^p) > E_{F,e^-} - E_{F,h^+}$ .

Die Strom-Spannungs-Kennlinie (I-U-Kennlinie) eines p/n-Überganges (Abb. 2.8) wird durch den Kurzschlussstrom  $I_{sc} = I(U = 0)$  und den Sperrstrom  $I_{Sp}$  (Strom bei großen negativen Spannungen ohne Beleuchtung) charakterisiert [27]:

$$I(U) = I_{Sp} \left( e^{eU/kT} - 1 \right) + I_{sc} \quad (2.13)$$

Beim Stromfluss durch einen p/n-Übergang wird Durchlassrichtung (angelegte äußere Spannung  $U > 0$ ) und Sperrrichtung ( $U < 0$ ) unterschieden. Bei  $U = 0$  fließt im Dunkeln kein Strom, unter Beleuchtung aber ein photogenerierter Kurzschlussstrom. Damit der Strom in Durchlassrichtung positive Werte annimmt, wird der Sperr-

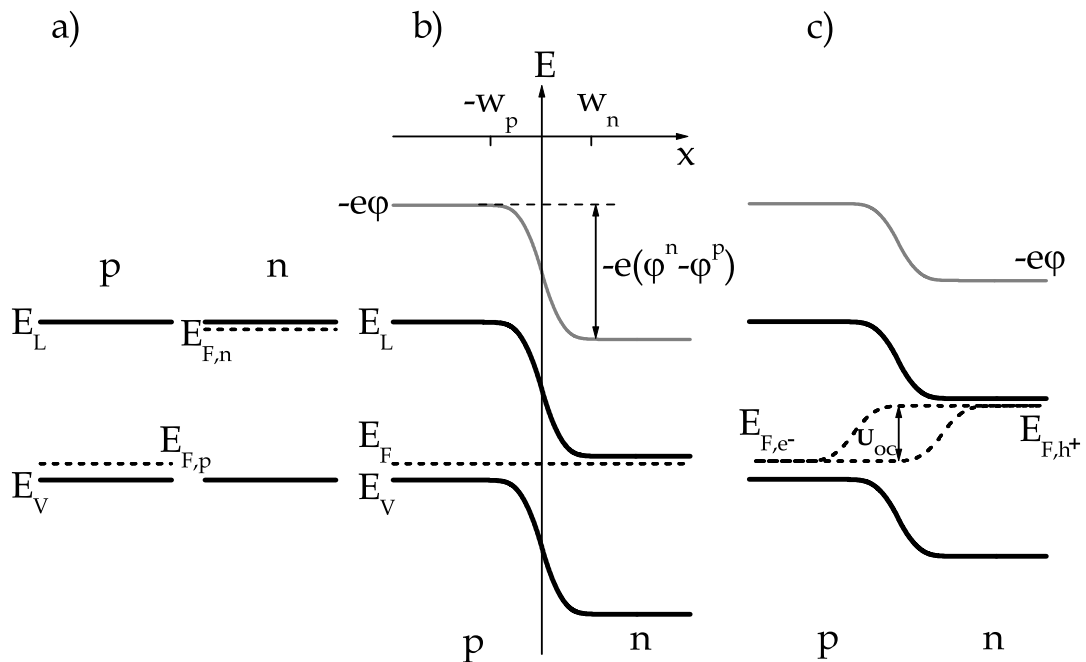


Abbildung 2.7: Potentialverlauf am p/n-Übergang: a) ohne Kontakt b) im elektrochemischen Gleichgewicht (mit Kontakt) c) unter Belichtung.

strom üblicherweise negativ gezählt. Abbildung 2.8 zeigt die I-U-Kennlinien eines p/n-Überganges mit und ohne Beleuchtung.

## 2.3 Elektronische Struktur von III-V-Halbleitern und deren Oberflächen

Abbildung 2.9 zeigt die von *Chelikowsky* und *Cohen* berechnete Volumenbandstruktur für GaAs (links) und InAs (rechts) [32]. Die Bandverläufe der besetzten Zustände der vier bindenden  $sp^3$ -Orbitale sind bei beiden Materialien im Bereich  $E < 0$  erkennbar. Zusammen bilden Sie das Valenzband. Drei von ihnen bilden am  $\Gamma$ -Punkt ein Maximum, wobei eines aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung etwas abgespalten ist (*split-off*-Band). Der energetische Abstand beträgt am  $\Gamma$ -Punkt 0,34 eV für GaAs und 0,41 eV für InAs [29]. Die beiden anderen sind nur abseits



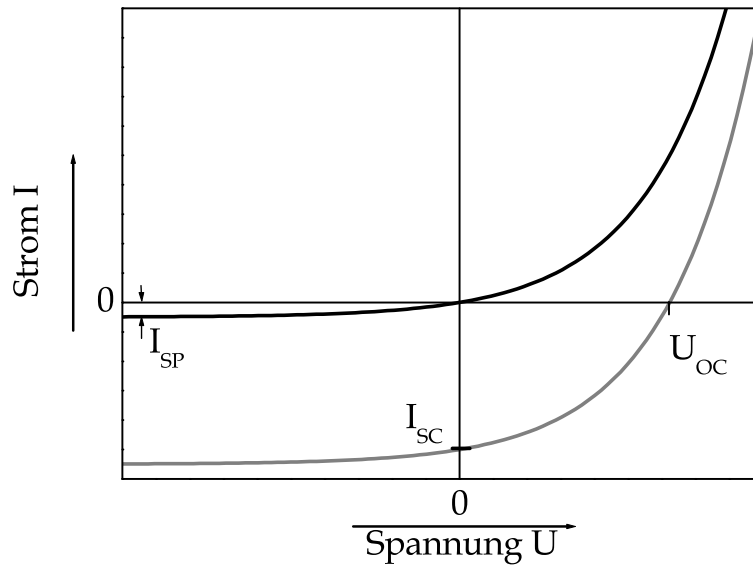


Abbildung 2.8: I-U-Kennlinie eines p/n-Überganges mit (grau) und ohne Beleuchtung (schwarz).

des  $\Gamma$ -Punktes aufgespalten. Es handelt sich dabei um das *light-hole*- (schwächer gekrümmt) und das *heavy-hole*-Band (stärker gekrümmt). Die Leitungsbandstrukturen im Bereich  $E > 0$  werden durch die antibindenden Orbitale gebildet. Beide Halbleiter besitzen eine sogenannte direkte Bandlücke, weil das Leitungsbandminimum und das Valenzbandmaximum jeweils am  $\Gamma$ -Punkt liegen. Die aus der Bandstruktur berechnete Volumenzustandsdichte wird in Abbildung 2.10 gezeigt. Die Zustandsdichte kann im Bereich der besetzten Zustände ( $E < 0$ ) in drei Bereiche unterteilt werden: Die erste Region beinhaltet die am stärksten gebundenen Valenzelektronen des untersten Valenzbandes und erstreckt sich von etwa -13 eV bis etwa -10 eV. Die Zustandsdichte wird in diesem Bereich durch stark am Anion (As) lokalisierte Zustände gebildet. Nach der Bandlücke zwischen dem untersten Valenzband und dem *split-off*-Band beginnt ein Bereich (-7 ... -4 eV), in dem die Zustandsdichte durch eben dieses *split-off*-Band bestimmt wird. Die dritte Region (-4 ... 0 eV) beinhaltet die Zustände der beiden obersten Valenzbänder, deren Ursprung in anionischen Zuständen liegt [33].

Bisher wurden nur Zustände betrachtet, die durch den Volumenkristall verursacht werden. Die elektronischen Zustände der obersten Atomlagen werden jedoch

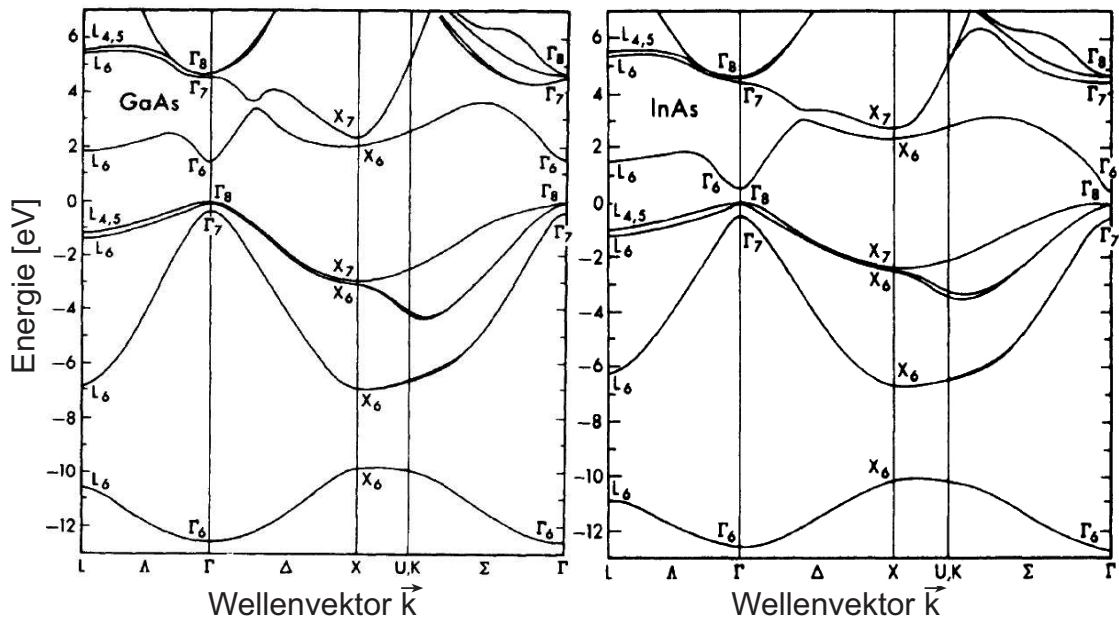


Abbildung 2.9: Berechnete elektronische Bandstruktur von GaAs (links) und InAs (rechts) aus [32]

auch durch die Oberfläche, das heisst die Rekonstruktion bestimmt. Dies hat zur Folge, dass sich eine rekonstruktionsspezifische zweidimensionale Oberflächenbandstruktur ausbildet, u.a. können Oberflächenzustände entstehen. Darunter versteht man diskrete elektronische Niveaus, die direkt an der Oberfläche lokalisiert sind. Sie können maßgeblichen Einfluss auf elektronische Übergänge an der Oberfläche haben. Oberflächenzustände können für bestimmte Werte von  $\vec{k}$  in der Bandlücke liegen und werden dann als „echte“ Oberflächenzustände bezeichnet. Sind sie hingegen mit Zuständen des Volumenkristalls entartet, spricht man von Oberflächenresonanzen. Es werden zudem zwei Arten von Oberflächenzuständen unterschieden: die intrinsischen und die extrinsischen Zustände. Intrinsische Oberflächenzustände entstehen durch den Bruch der Periodizität des Kristallgitters und der damit verbundenen Relaxation und Rekonstruktion. Die extrinsischen Zustände werden durch Oberflächenfehler wie Stufen, Defekte und Belegung mit Adsorbaten verursacht. Im Hinblick auf die Identifizierung von Oberflächenzuständen und -resonanzen in einem Photoemissionsspektrum muss man sich über ihr Verhalten aufgrund ihrer zwei-dimensionalen Bandstruktur im Klaren sein. Obwohl die Messmethode der Photoelektronenspektroskopie erst in Abschnitt 3.2.2 erläutert wird, seien hier bereits folgende Merkmale eines Oberflächenzustandes aufgelistet [35]:

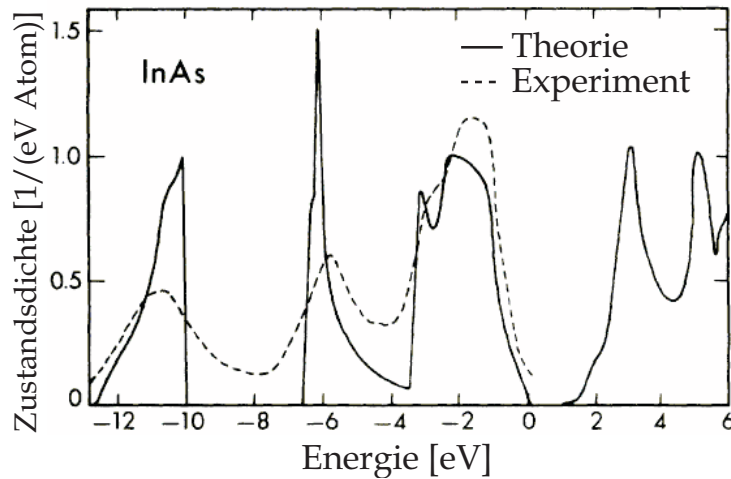


Abbildung 2.10: Volumenzustandsdichte von InAs: Theorie [32] und Experiment [34]

1. Es ist kein  $\vec{k}_\perp$  (zur Oberfläche senkrechte Komponente des Wellenvektors  $\vec{k}$ ,  $\vec{k} = \vec{k}_\perp + \vec{k}_\parallel$ ) für die Elektronenemission aus Oberflächenzuständen definiert. Das bedeutet, dass die Dispersion nur von  $\vec{k}_\parallel$  abhängt. Bei winkelaufgelösten Messungen wird daher für verschiedene Photonenenergien die gleiche Dispersion des Oberflächenzustandes gemessen.
2. Für den Spezialfall  $\vec{k}_\parallel = 0$  (Messung in normaler Emission) ist die Bindungsenergie eines Oberflächenzustandes unabhängig von der verwendeten Photonenenergie.
3. Die Emission aus einem „echten“ Oberflächenzustand liegt im Spektrum bei einer Bindungsenergie innerhalb der Bandlücke.
4. Oberflächenzustände reagieren im Gegensatz zu Volumenzuständen sehr empfindlich auf Adsorbate und sind zudem temperaturempfindlich.

Oberflächenzustände haben einen Ladungscharakter, der Akzeptor- oder Donorartig sein kann. Wegen ihm können Oberflächenzustände mit großen Zustandsdichten eine Oberflächenladung verursachen, die zu einer Umverteilung der Ladungsträger führt. Dadurch entsteht eine der Oberflächenladung entgegengesetzte Raumladung im Volumenkristall. Die Ausdehnung dieser Raumladungszone ist um so größer, je kleiner die Ladungsträgerdichte im Kristall ist. Bedingt durch die Umverteilung der Ladungen in der Raumladungszone, verschiebt sich hier die Lage des FERMI-Niveaus (relativ zu den Bandkanten) im Vergleich zum Volumen, was als *FERMI-level*

*pinning* bezeichnet wird. Weil bei einem Halbleiter im thermodynamischen Gleichgewicht das FERMI-Niveau an der Oberfläche dasselbe sein muss wie im Volumen, ergibt sich daraus analog zum p/n-Übergang (Kap. 2.2.3) eine Bandverbiegung im Bereich der Raumladungszone. Die Breite der Raumladungszone  $d$  kann nach [36] über zweimalige Integration der POISSON-Gleichung abgeschätzt werden:

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0\phi_0}{N}}. \quad (2.14)$$

Dabei ist  $N$  die Ladungsträgerkonzentration im Volumen,  $\phi(z=0) = \phi_0$  die Höhe der Bandverbiegung an der Oberfläche,  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \frac{As}{Vm}$  die Permittivität des Vakuums und  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials. Als Randbedingungen wurde angenommen, dass sowohl die Bandverbiegung am Ende der Zone null ist  $\phi(z=d) = 0$  als auch das elektrische Feld  $E(d) = -\left.\frac{d\phi}{dz}\right|_{z=d} = 0$ . Eine Abschätzung mit typischen Werten für III-V Halbleiter ( $\epsilon \approx 10$ ,  $\phi_0 \approx 1 \text{ eV}$ ,  $N = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) ergibt für die Breite der Raumladungszone  $3300 \text{ Å}$ . Bei höherer Dotierung von  $N = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  verkleinert sich die Dicke auf etwa  $100 \text{ Å}$ . Die mittlere inelastische freie Weglänge und damit die Austrittstiefe für elastisch gestreute Elektronen im Kristall mit einer kinetischen Energie im Bereich von  $10 \dots 1000 \text{ eV}$  beträgt nur 2 bis 10 Monolagen (vgl. Abb. 3.7). Das entspricht bei (100)-Oberflächen von III-V Halbleitern mit einer Gitterkonstanten von etwa  $6 \text{ Å}$  und vier Monolagen pro Einheitszelle einer Distanz von  $3 \dots 15 \text{ Å}$ . Die Raumladungszone ist jedoch für kleine und mittlere Dotierungen ( $N \approx 10^{15} \dots 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) deutlich weiter ausgedehnt. Da sowohl die Valenzbandzustände als auch Zustände der Rumpfniveaus relativ zum FERMI-Niveau der Oberfläche gemessen werden, ist die Bandverbiegung  $\phi(z)$  über den Bereich der Ausdringtiefe der Elektronen etwa konstant, so dass keine „Verschmierung“ des gemessenen Spektrums entsteht. Erst bei sehr hohen Dotierungen kann die Dicke der Raumladungszone im Bereich der Ausdringtiefe der Elektronen liegen. Für den Fall, dass die Dicke der Raumladungszone kleiner als die Ausdringtiefe der Elektronen ist, wird die energetische Lage der Zustände relativ zum FERMI-Niveau des Volumens bestimmt. Auf diese Art und Weise läßt sich der Wert für  $\phi_0$  experimentell bestimmen.

## 2.4 Solarzellen

In einer Solarzelle wird die Energie der einfallenden Strahlung in elektrische Energie umgewandelt. Die zu absorbierende Strahlung ist in der Regel die Solarstrahlung,

welche über einen Wellenlängenbereich von etwa 300 bis 3000 nm reicht. Oberhalb der Erdatmosphäre entspricht das Sonnenspektrum etwa dem Spektrum eines schwarzen Strahlers mit einer Temperatur von 5800 K. Auf dem Weg zur Erdoberfläche wird die Solarstrahlung durch Absorption in der Atmosphäre abgeschwächt. Je länger der Weg durch die Atmosphäre ist, desto stärker ist natürlich die Absorption. Wenn  $l_0$  die Dicke der Atmosphäre und  $\alpha$  der Einfallswinkel, gemessen zur Erdoberflächennormalen ist, dann beträgt der Weg der Solarstrahlung durch die Atmosphäre  $l = l_0 / \cos \alpha$ . Das Verhältnis  $l/l_0 = 1/\cos \alpha$  wird als *Air-Mass-Zahl* (AM) bezeichnet. Demnach ergibt sich für senkrecht auf die Erdoberfläche einfallendes Sonnenlicht ( $\alpha = 0^\circ$ ) die Bezeichnung AM1.0. Das Sonnenspektrum oberhalb der Erdatmosphäre trägt die Bezeichnung AM0-Spektrum. Die Werte für AM sind abhängig von geographischer Breite, Jahreszeit und Tageszeit. Somit schwankt das Sonnenspektrum in Berlin zwischen AM1.15 (Sommeranfang) und AM4.12 (Winteranfang). Als repräsentatives Spektrum für gemäßigte Breiten gilt das AM1.5-Spektrum, wobei man noch zwischen einem globalen (AM1.5g) und einem direkten Spektrum (AM1.5d) unterscheidet. Das globale Spektrum beinhaltet zusätzlich zur direkten Sonnenstrahlung diffuse Anteile, die durch Streuung in der Atmosphäre entstehen. Abbildung 2.11 zeigt den Vergleich zwischen dem AM0-, dem AM1.5g- und dem AM1.5d-Spektrum. Für kalibrierte Messungen von Solarzellenkenngrößen wird standardmäßig ein auf  $1000 \text{ W/m}^2$  normiertes AM1.5-Spektrum benutzt.

Zumeist bestehen Solarzellen aus Halbleitern mit einer materialspezifischen energetischen Bandlücke. Dabei werden Elektronen durch Absorption von Photonen vom Valenzband in das energetisch höher gelegene Leitungsband oberhalb der Bandlücke gehoben. Es gibt aber z.B. auch sogenannte Farbstoffsolarzellen, bei denen Farbstoffmoleküle die Strahlung absorbieren und in einen Halbleiter mit großer Bandlückenenergie injizieren [37]. In allen Fällen müssen die erzeugten Ladungsträger, Elektronen und Defektelektronen („Löcher“), räumlich voneinander getrennt werden. Dies wird z.B. durch einen p/n-Übergang (s. Kap. 2.2.3) oder auch durch einen Heteroübergang erreicht. Die hier behandelten Solarzellen aus III-V Halbleitern besitzen alle einen oder mehrere p/n-Übergänge.

### 2.4.1 Solarzellen mit einem p/n-Übergang

In einer einfachen Solarzelle, bestehend aus einem Halbleitermaterial und einem p/n-Übergang, werden Photonen, deren Energie größer als die Bandlücke ist, absorbiert. Die dabei erzeugten Elektron-Lochpaare werden durch das elektrische Feld am p/n-

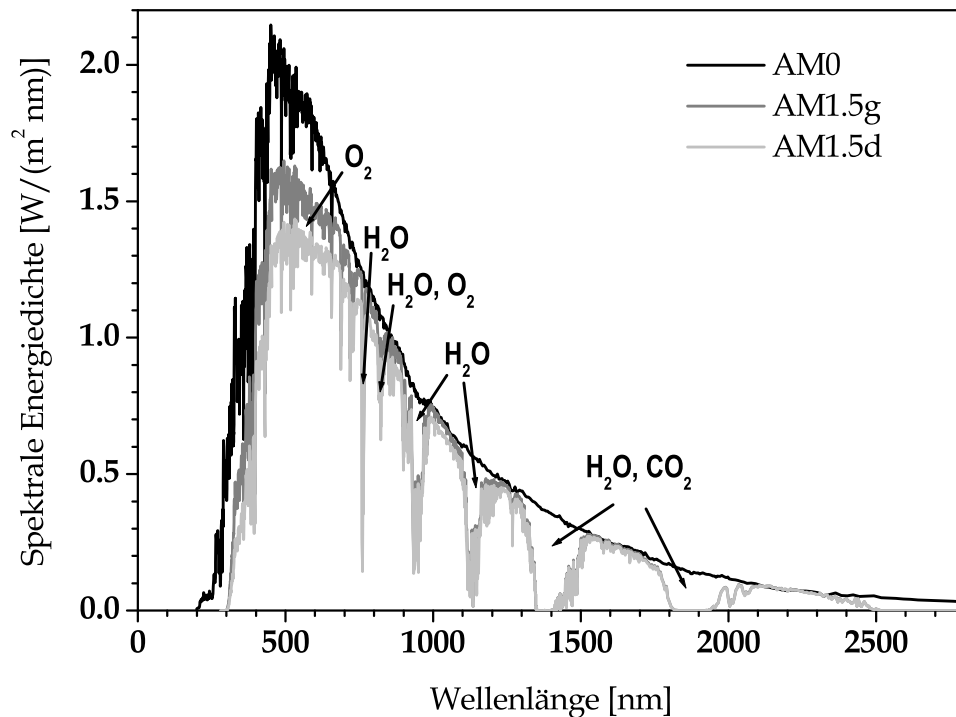


Abbildung 2.11: Sonnenspektren AM0, AM1.5g und AM1.5d gemäß den Standards ASTM E-490-00 und ASTM G-173-03. Die absorptionsbedingten Einschnitte durch die entsprechenden Atmosphärgase im Vergleich zum AM0-Spektrum sind beschriftet.

Übergang räumlich voneinander getrennt. Dadurch entsteht eine Photospannung zwischen dem Front- und dem Rückkontakt der Solarzelle. Solche einfachen Solarzellen mit einem p/n-Übergang wandeln die Sonnenstrahlung jedoch nur zu einem Teil in elektrische Energie um. Als Ursache dafür kann man folgende Verlustmechanismen anführen:

- Inhärente Verluste:
  - Thermalisierungsverluste
  - Transmissionsverluste
- Vermeidbare Verluste:
  - Optische Verluste

- Verluste durch Rekombination
- Ohmsche Verluste

**Thermalisierungsverluste** entstehen durch Photonen, deren Energie höher als die der Bandlücke des Halbleiters ist. Bei der Absorption eines solchen Photons wird das Elektron bis in höhere Zustände des Leitungsbandes angeregt. Von dort aus relaxiert es durch Phononanregung innerhalb weniger Pikosekunden zur Leitungsbandkante [36,38] und gibt dabei einen Teil seiner Energie als Wärmestrahlung ab. Diese Energie ist für die elektrische Leistung der Solarzelle verloren. Für das entstandene Loch im Valenzband gilt das Gleiche: Es relaxiert zur Valenzbandkante.

Ein weiterer inhärenter Verlust entsteht durch die **Transmission** von Strahlung, deren Energie kleiner als die der Bandlücke des verwendeten Materials ist. Je kleiner jedoch die Bandlückenenergie gewählt wird, desto größer sind die Thermalisierungsverluste. Durch Stapeln von Solarzellen mit verschiedenen Bandlücken können Thermalisierungs- und Transmissionsverluste verringert werden (s. Kap. 2.4.2).

Zu den vermeidbaren **optischen Verlusten** zählen sowohl Verluste durch Reflexion an der Oberfläche der Solarzelle, Verluste durch transmittiertes Licht mit  $E > E_g$  als auch Verluste durch Absorption in Tunnel- und Barrierschichten. Reflexionsverluste können mit dem Aufbringen einer sogenannten Antireflexschicht deutlich vermindert werden. Der Brechungsindex und die Dicke einer solchen Schicht müssen genau an die oberste Schicht der Solarzelle angepasst sein, damit die Reflexion im gewünschten Wellenlängenbereich minimiert wird [39]. Die meisten III-V-Halbleiter besitzen eine direkte Bandlücke und somit hohe Absorptionskoeffizienten für Energien oberhalb der Bandlückenenergie. Im Bereich der Bandlückenenergie sinkt jedoch der Absorptionskoeffizient bereits bei Energien oberhalb der Bandlücke deutlich [40], so dass Strahlung, deren Energie nur geringfügig größer als die der Bandlücke ist, die meist nur wenige  $\mu\text{m}$  dicke Absorberschicht durchdringen kann. Diese Transmissionsverluste können durch eine ausreichend dicke Absorberschicht oder mit Hilfe eines Bragg-Spiegels auf der Rückseite der Absorberschicht vermieden werden. Des Weiteren zählen auch Verluste durch Absorption in Tunnel- und Barrierschichten (s. Kap. 4.1) zu den vermeidbaren optischen Verlusten. Deshalb sollten diese Schichten möglichst aus indirekten Halbleitern mit einer größeren Bandlücke als die der unterliegenden Schichten bestehen. Als optischer Verlust zählt auch die Abschattung eines Teils der Zellfläche durch die Frontkontakte. Der Abstand und die Breite der Kontaktfinger wird so gewählt, dass die Abschattungsverluste möglichst klein

bleiben, ohne die ohmschen Verluste beim Stromtransport zu erhöhen [41].

**Rekombinationsverluste** entstehen, wenn die im Leitungsband befindlichen Elektronen vor dem Erreichen des Kontaktes mit einem Loch strahlungslos rekombinieren. Generell wird zwischen strahlender (direkter) und strahlungsloser Rekombination unterschieden. Im Gegensatz zur strahlungslosen können die bei der strahlenden Rekombination entstehenden Photonen teilweise wieder absorbiert werden (Photonrecycling [42]). Bei der strahlungslosen Rekombination wird die frei werdende Energie von anderen Elektronen oder Löchern (AUGER-Rekombination) oder von Phononen (Störstellen-Rekombination) aufgenommen. Rekombination kann z.B. in der Absorberschicht oder aber auch an den Grenzflächen zwischen den Schichten geschehen. In jedem Fall sollten alle Schichten genügend große Diffusionslängen für die Ladungsträger haben, so dass diese die ohmschen Kontakte der Solarzelle erreichen. Das heisst, die Wegstrecke die ein Ladungsträger im Mittel ohne zu rekombinieren im Material zurücklegt, sollte größer als seine Entfernung zum Kontakt sein. Die Diffusionslänge  $L$  ist abhängig von der Lebensdauer der Ladungsträger  $\tau$  und deren Beweglichkeit  $\mu$  ( $L \propto \sqrt{\mu\tau}$ ). Eine schlechte Kristallqualität (z.B. Gitterfehler und Verunreinigungen) verkürzt die Diffusionslänge und erhöht somit die Rekombinationsverluste.

Zu den **ohmschen Verlusten** zählen Widerstandsverluste an den Kontakten, aber auch die Verluste in den einzelnen Halbleiterschichten. Besonders kritisch sind die Übergänge vom Halbleiter zum Metall, bei denen SCHOTTKY-Kontakte zu vermeiden sind. Für die Ausbildung eines ohmschen Kontaktes ist eine hohe Dotierung der halbleitenden Schicht notwendig. Deshalb wird zumeist als oberste Schicht der Solarzelle eine hochdotierte Schicht aufgebracht, um die ohmschen Verluste an dieser Stelle zu verringern. Höhere Dotierungen im Absorber und Emitter verringern zwar den Schichtwiderstand, verkürzen aber gleichzeitig die Lebensdauer der Ladungsträger [43].

Berücksichtigt man die Verlustmechanismen, so gelangt man zu dem in Abbildung 2.12 dargestellten Ersatzschaltbild für eine Solarzelle [27]. Dabei stehen die Dioden für Rekombinationsprozesse in der Zelle, wobei  $D_1$  die direkte Rekombination und  $D_2$  die Störstellen-Rekombination darstellt. Der Parallelwiderstand  $R_p$  fasst Verlustströme zusammen, die den p/n-Übergang überbrücken. Spannungsabfälle, die an den Kontakten der Zelle oder an Transportwiderständen entstehen, werden mit dem Serienwiderstand  $R_s$  zusammengefasst. Die I-U-Kennlinie einer Solarzelle



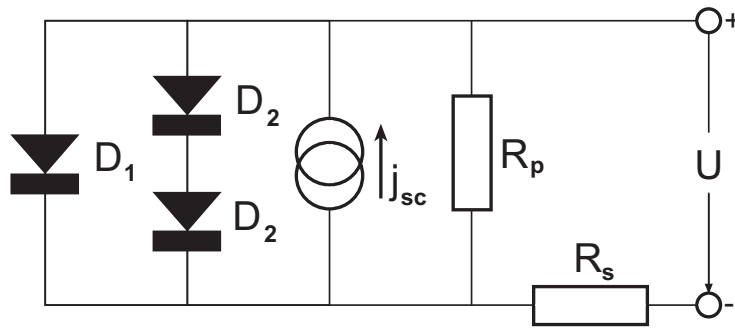


Abbildung 2.12: Ersatzschaltbild einer Solarzelle im Zweiodienmodell. Die Stromquelle  $j_{sc}$  repräsentiert den erzeugten Photostrom.

ist dann eine Erweiterung der Kennlinie eines p/n-Kontaktes (Gleichung 2.13) [27]:

$$I(U) = I_{Sp1} \left( e^{e(U-IR_s)/kT} - 1 \right) + I_{Sp2} \left( e^{e(U-IR_s)/2kT} - 1 \right) + I_{sc} + \frac{U - IR_s}{R_p} \quad (2.15)$$

Im Idealfall sollte  $R_s$  möglichst klein und  $R_p$  möglichst groß sein. Der Einfluss des Parallel- und Serienwiderstandes auf die I-U-Kennlinie der Solarzelle ist im rechten Teil von Abbildung 2.13 dargestellt. Aus der I-U-Kennlinie lassen sich  $R_s$  und  $R_p$  näherungsweise bestimmen:

$$R_s = \left( \frac{dI}{dU} \bigg|_{U=U_{oc}} \right)^{-1} \quad (2.16)$$

$$R_p + R_s = \left( \frac{dI}{dU} \bigg|_{U=0} \right)^{-1} \quad (2.17)$$

Die Leistungsmerkmale einer Solarzelle lassen sich durch die folgenden Kenngrößen charakterisieren:

- Leerlaufspannung (*open circuit voltage*)  $U_{oc} = U(I = 0)$ : Spannung zwischen Front- und Rückkontakt ohne Stromfluss
- Kurzschlussstrom (*short circuit current*)  $I_{sc} = I(U = 0)$ : Stromfluss bei der Spannung null
- Füllfaktor FF: Verhältnis der Leistung am sogenannten *maximum power point* (mpp) zum Produkt  $U_{oc} \cdot I_{sc}$  (entspricht in Abb. 2.13 links dem Verhältnis der Fläche des gestreiften Rechtecks zur Fläche des grau umrandeten Rechtecks)

- Wirkungsgrad  $\eta$ : Verhältnis der Leistung der Zelle am *maximum power point* zur Leistung des einfallenden Lichtes  $P_e$

In einer Gleichung zusammengefasst wird der Wirkungsgrad über diese Kenngrößen in Gleichung 2.18 definiert.

$$\eta = \frac{I_{mpp} U_{mpp}}{P_e} = \frac{I_{sc} U_{oc} FF}{P_e} \quad (2.18)$$

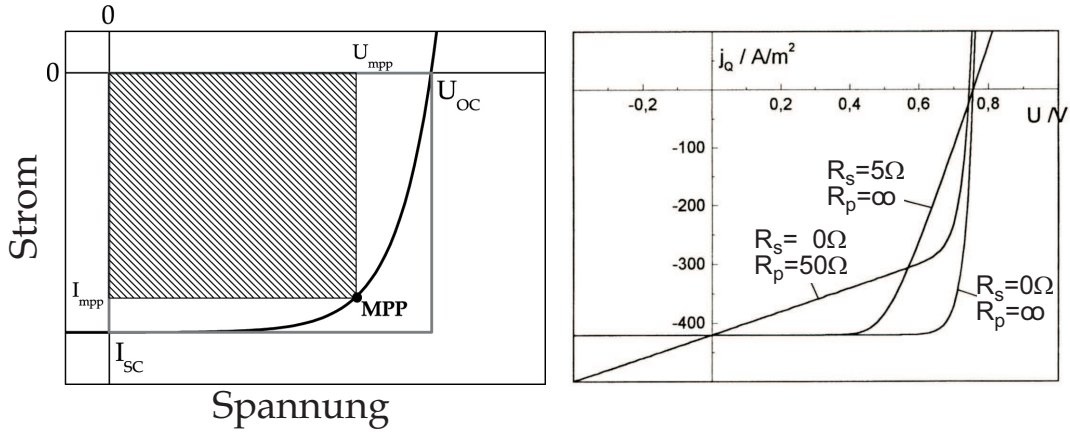


Abbildung 2.13: links: I-U-Kennlinie einer Solarzelle mit ihren Kenngrößen - rechts: Einfluss von Serien- und Parallelwiderstand auf die Zellkennlinie.

Abbildung 2.14 zeigt den Aufbau einer InGaAs Einzelsolarzelle, wie sie mit einer MOCVD-Anlage auf einem InP-Substrat monolithisch und einkristallin präpariert wurde. Sie besitzt einen p/n-Übergang, wobei die n-dotierte, sogenannte Emitterschicht oben (dem Licht zugewandt) ist. Bei diesem Aufbau, der hier als n/p-Solarzelle bezeichnet wird, sammeln sich die ins Leitungsband angeregten Elektronen am Frontkontakt und die Löcher am Rückkontakt. Auf die p-InP-Pufferschicht folgt eine p-dotierte InGaAs-Schicht mit einer Dotierkonzentration von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , die als sogenanntes Rückstreuungsfeld (BSF - *engl: back surface field*) an der Rückseite des n/p-Kontakts der Solarzelle fungiert. Sie soll verhindern, dass die generierten Elektronen im Leitungsband zum Rückkontakt gelangen. Die darüberliegende Absorberschicht ist mit etwa  $3 \mu\text{m}$  die dickste Schicht der Solarzelle. Ihre p-Dotierung sollte im Konzentrationsbereich von  $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  liegen. Bei höheren Dotierungen sinken die Lebensdauern der Ladungsträger und somit deren Diffusionslängen [43, 30, 31], bei kleineren Dotierungen sinkt die Leitfähigkeit. Die n-dotierte Emitterschicht mit einer Dotierkonzentration von  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sammelt die angeregten Elektronen, die dann durch die InP-Fensterschicht in den Frontkontakt gelangen.

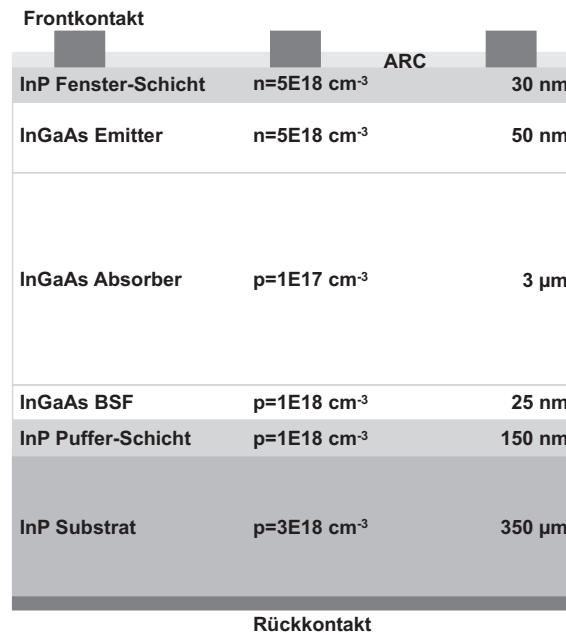


Abbildung 2.14: Schematische Zellstruktur einer InGaAs Einzelzelle auf InP-Substrat

### 2.4.2 Multi-junction-Solarzellen

Um die Thermalisierungs- und Transmissionsverluste in einer Solarzelle zu verringern, werden in einer *Multi-junction*-Solarzellen Absorbermaterialien mit unterschiedlichen Bandlücken übereinander gestapelt. Das Material mit der größten Bandlücke ist dabei oben (dem Licht zugewandte Seite) positioniert, das mit der kleinsten unten. Mit den unterschiedlichen Bandlücken werden jeweils nur Photonen eines kleinen Energieintervalls  $E_{g1} < h\nu < E_{g2}$  absorbiert und dadurch die Verluste durch Transmission und Thermalisierung reduziert. Weil jede der serienschalteten Teilzellen einen p/n-Übergang beinhaltet, werden solche Solarzellen als *Multi-junction*-Solarzellen bezeichnet. Der maximale theoretische Wirkungsgrad einer Einzelsolarzelle beträgt 31%, unter konzentriertem Sonnenlicht 41% (SHOCKLEY-QUEISSER-Limit) [6, 7]. Thermodynamische Berechnungen von *Marti* und *Araujo* zeigen, wie sich der theoretische Wirkungsgrad mit der Anzahl der Teilzellen deutlich erhöht [7] (Abb. 2.15). Für *Multi-junction*-Solarzellen mit zwei („Tandem“), drei („Tripel“) und vier Teilzellen errechneten *Marti* und *Araujo* jeweils die Kombination der Bandlückenenergien, für die die Thermalisierungs- und Transmissionsverluste ein Minimum erreichen, so dass der Wirkungsgrad maximal wird. Demnach ist für eine *Multi-junction*-Solarzelle aus drei Teilzellen die Kombination

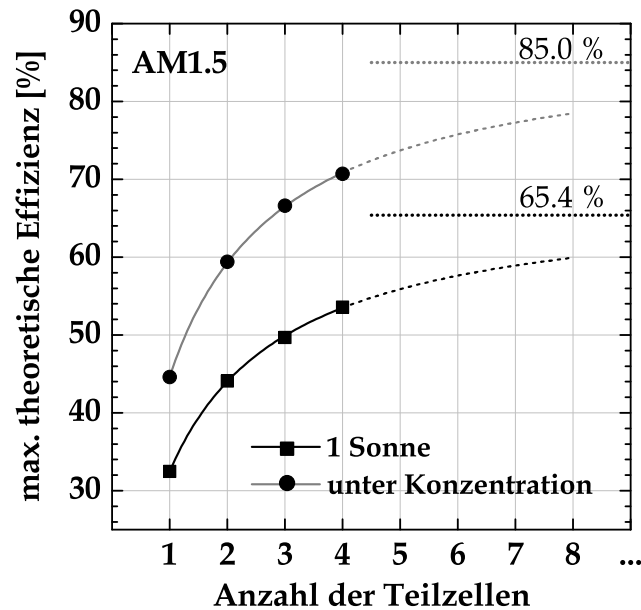


Abbildung 2.15: Theoretischer Wirkungsgrad einer *Multi-junction*-Solarzelle in Abhängigkeit der Anzahl der Teilzellen

0,71/1,16/1,83 eV für die Bandlückenenergien der Teilzellen optimal [7]. Betrachtet man die derzeitige Weltrekord-Solarzelle [9], so entspricht ihre Bandlückenkombination von 0,7/1,4/1,9 eV eher der optimalen Kombination für eine Vierfachzelle, bei welcher ein Halbleitermaterial mit einer Bandlücke von 1,1 eV fehlt [7]. Genau das ist der Ansatzpunkt für diese Arbeit. In der Weltrekord-Solarzelle kann durch das Ersetzen der Teilzelle mit der Bandlücke von 0,7 eV durch eine *Multi-junction*-Solarzelle der Wirkungsgrad gesteigert werden (Abb. 2.16). Die Wahl der Bandlückenenergien für dieses „untere Tandem“ sollten auf die des „oberen Tandems“ abgestimmt sein.

Der strukturelle Aufbau monolithischer *Multi-junction*-Solarzellen beinhaltet einen oder mehrere Tunnelkontakte, die die Serienschaltung der übereinanderliegenden Einzelzellen zu einer *Multi-junction*-Solarzelle realisieren (vgl. Abb. 4.1). Es handelt sich dabei um ESAKI-Dioden (auch Interband-Tunneldioden), deren Prinzip erstmals 1958 vom späteren Nobelpreisträger *Leo Esaki* vorgestellt wurde [44]. In einer solchen Diode tunneln die Ladungsträger eines hoch n-dotierten Halbleiters aus dem Leitungsband in das Valenzband eines stark p-dotierten Halbleiters und umgekehrt. Der dabei ausgenutzte Tunneleffekt ist ein quantenmechanisches Phänomen

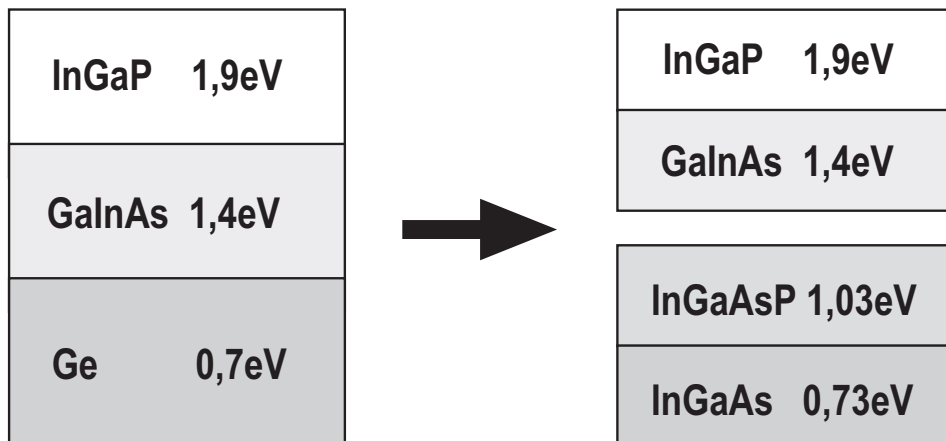


Abbildung 2.16: links: Schematischer Aufbau der gegenwärtigen Weltrekord-Solarzelle - rechts: Der neue Ansatz ersetzt die bisher eingesetzte Germanium-Solarzelle ( $E_g = 0,7 \text{ eV}$ ) durch eine Tandemsolarzelle mit den Bandlückenenergien 0,73 und 1,03 eV, um Thermalisierungs- und Transmissionsverluste weiter zu reduzieren.

und tritt erst auf, wenn sich besetzte Zustände im Leitungsband der n-dotierten Seite und unbesetzte Zustände im Valenzband der p-dotierten Seite auf dem gleichen Energieniveau befinden (Abb. 2.17.b). Die dafür notwendigen kleinen Ausdehnungen der Raumladungszonen werden durch sehr hohe Dotierungen ( $10^{19} \dots 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) der beiden Halbleiterschichten erreicht, so dass die Tunneldistanz möglichst klein ist. Eine typische I-U-Kennlinie einer ESAKI-Diode zeigt Abbildung 2.17. Beim Anlegen einer kleinen externen Spannung befinden sich die besetzten Zustände des entarteten Leitungsbandes der n-Schicht und die unbesetzten Zustände des entarteten Valenzbandes der p-Schicht auf dem gleichen Energieniveau (Abb. 2.17.b). Die Elektronen können nun aus dem Leitungsband der n-Schicht ins Valenzband der p-Schicht tunneln und der Strom steigt linear mit der Spannung. Ab der sogenannten Peak-Spannung  $U_{Peak}$ , bei der das Leitungsband auf der n-Seite energetisch über dem Valenzband der p-Seite liegt (Abb. 2.17.c), erfolgt eine Reduktion des Stromflusses. Es existieren somit auf der n- und der p-Seite keine Zustände mehr mit gleicher Energie und gleichem Impuls. Der Strom nimmt wieder ab und der Bereich  $U_{Peak} < U < U_{valley}$  weist einen sogenannten negativ differentiellen Widerstand auf. Für Spannungen  $U > U_{valley}$  steigt der Strom wie bei einer normalen Diode exponentiell an. In *Multi-junction*-Solarzellen werden Tunneldioden, die man auch als Tunnelkontakte bezeichnet, in Vorwärtsrichtung bei Spannungen  $0 < U < U_{Peak}$  betrieben. Da Tandemzellen unter konzentriertem Sonnenlicht hohe

Stromdichten aufweisen, sollte eine geeignete Tunneldiode eine hohe Peak-Spannung und ein großes *Peak-to-Valley*-Verhältnis ( $I_{Peak}/I_{valley}$ ) aufweisen. Die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit auch der Tunnelstrom  $j_T$  zeigen eine exponentielle Abhängigkeit von der zu überwindenden Tunnelstrecke  $d_T$  ( $j_T \propto e^{-d_T}$ ) [45]. Bei der Auswahl der Halbleitermaterialien für den Tunnelkontakt und deren Dotierungen ist deshalb auf eine geringe Tunnelstrecke zu achten (vgl. Abb. 4.7).

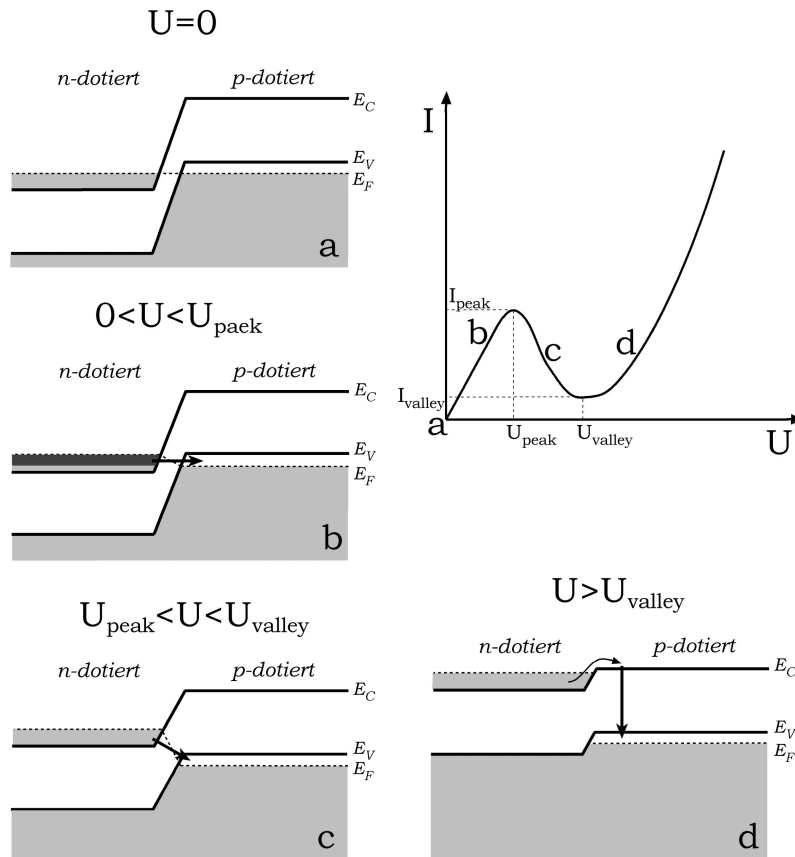


Abbildung 2.17: In a)...d) ist die energetische Lage der besetzten und unbesetzten Zustände im Valenz- und Leitungsband der Tunneldiode, abhängig von der angelegten Spannung schematisch dargestellt. Oben rechts ist eine typische I-U-Kennlinie einer ESAKI-Diode abgebildet.

# Kapitel 3

## Experimentelle Techniken

### 3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOCVD)

Mit der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung (*metal organic chemical vapor deposition*, MOCVD) oder Gasphasenepitaxie (*metal organic vapor phase epitaxy*, MOVPE) können dünne Kristallschichten aus Halbleitern, Supraleitern und Oxiden auf einem Substrat abgeschieden werden. Dabei sind Schichtdicken im Bereich von wenigen Nanometern bis zu etwa  $10\text{ }\mu\text{m}$  möglich. Das MOVPE-Verfahren wurde 1968 von *Manasevit* und *Simpson* zum ersten Mal zum Wachstum von GaAs vorgestellt [46, 47]. Da die erforderlichen Drücke von 10 bis 1000 mbar experimentell leicht zu realisieren sind, hat sich dieses sehr gut reproduzierbare Verfahren seitdem rasant weiter entwickelt. Während es anfangs nur in kleinem Maßstab in der Forschung Anwendung fand, wird es heute als industrielles Standardverfahren zur Herstellung von Bauelementen aus III-V-Halbleitern genutzt. Für diese Arbeit wurde eine kommerziell hergestellte AIX200 MOVPE Anlage der Firma AIXTRON verwendet, die an zwei Stellen entscheidend modifiziert wurde (s.u.). In Abbildung 3.1 wird der Aufbau mit den einzelnen Komponenten schematisch gezeigt. Als Ausgangsmaterialien (Precursoren) für die Epitaxie von III-V-Halbleitern werden metallorganische Molekülverbindungen für die Elemente der III. Hauptgruppe des Periodensystems verwendet. Für diese Arbeit wurden Trimethylindium (TMIn) und Triethylgallium (TEGa) eingesetzt. Die Elemente der Gruppe V werden oft in Form von gasförmigen Verbindungen (Arsin, Phosphin) bereitgestellt. Effizienter und weniger giftig kann jedoch auch mit sogenannten alternativen Precursoren wie Tertiärbutylphosphin (TBP) und Tertiärbutylarsin (TBAs) gearbeitet werden, die unter Normalbedingungen flüssig sind. Für alle III-V-Halbleiterschichten, die im Rahmen dieser Arbeit gewachsen wurden, sind ausschließlich alternative, nicht gasförmige Precursoren verwendet worden. Diese Precursoren werden bei konstanter

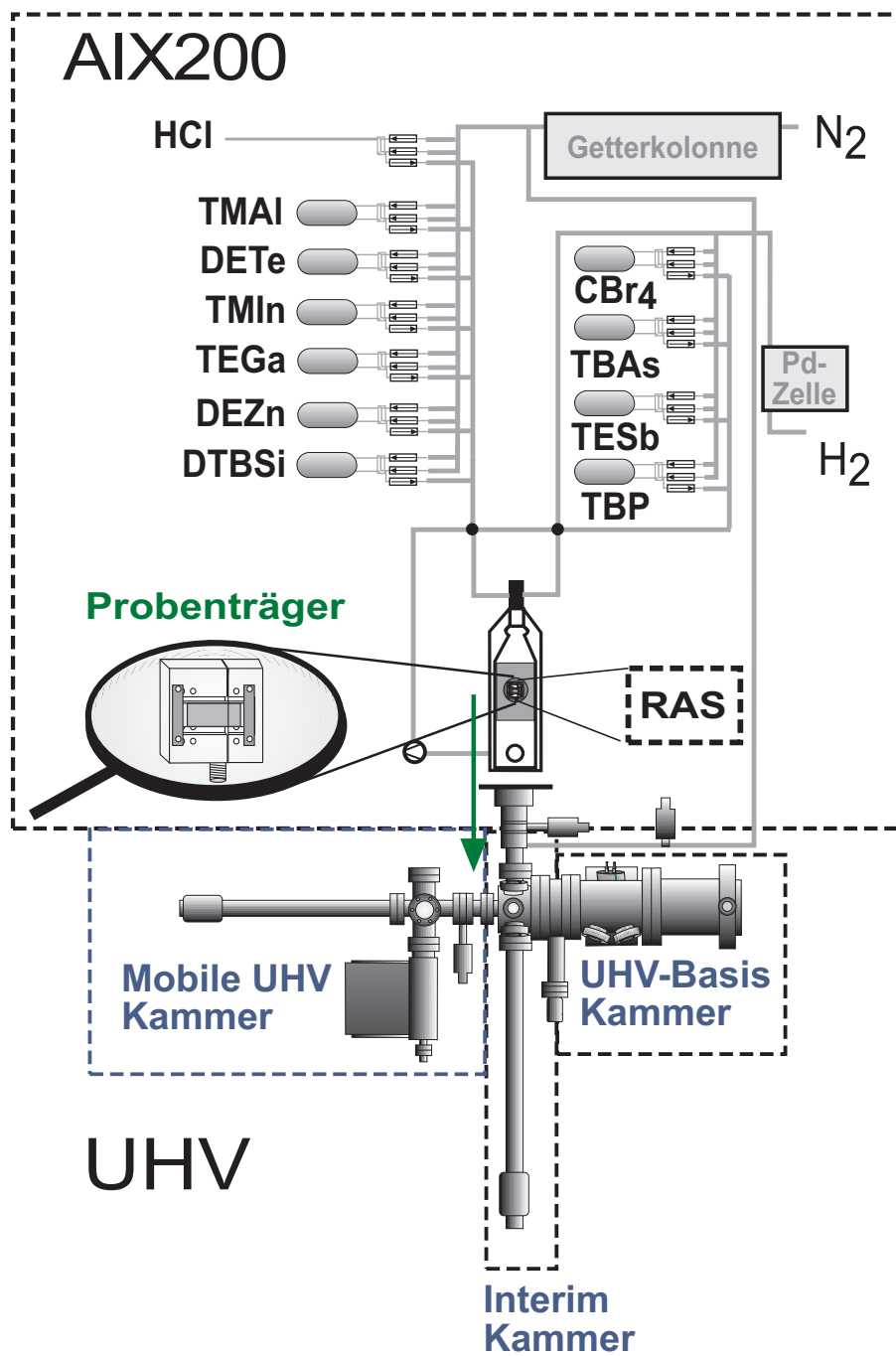


Abbildung 3.1: Aufbau der MOCVD mit UHV-Transfersystem



Temperatur und konstantem Druck in Edelstahlbehältern (Bubblern) eingesetzt. Mit Hilfe eines Trärgases ( $N_2$  oder  $H_2$ ) werden die Precursoren als Gasgemisch in den Reaktorbereich geleitet. Zur Vermeidung von Vorreaktionen erfolgt dies getrennt nach III-wertigen und V-wertigen Komponenten. Der verwendete Stickstoff wird in einer Getterkolonne nochmals gereinigt, beim Wasserstoff geschieht das in einer Palladium-Zelle.

Im Reaktorbereich vermischen und zerlegen sich die bis dahin noch molekülförmigen Precursoren der III-wertigen und V-wertigen Komponenten durch thermische Aktivierung in der heißen Zone über dem Graphitblock (Suszeptor). Durch widerstandsgeheizte Infrarot-Strahler wird der Suszeptor, auf dem sich das Substrat befindet, auf Temperaturen von typischerweise 500 bis 700°C geheizt. Die nach dem Zerfall der Precursor-Moleküle freien Atome der III. und V. Hauptgruppe diffundieren zur Substratoberfläche und lagern sich am bereits vorhandenen Kristallgitter an. Näheres zum Wachstumsprozess in der MOCVD findet man beispielsweise in Arbeiten von *Razeghi* [48] und *Stringfellow* [49].

Von großer Bedeutung für den Wachstumsprozess per MOCVD sind die Partialdrücke der einzelnen Precursoren  $p_{Material}$ . Auch das Verhältnis dieser Partialdrücke zueinander ist wichtig, z.B. für die Komposition von ternären und quaternären Mischkristallen. Durch sogenannte Massenfluss-Regler (*engl.: Mass Flow Controller* - MFC) wird die in die Reaktorkammer geleitete Menge jedes Precursors präzise geregelt. Der Partialdruck eines Precursors im MOCVD-Reaktor wird mit folgender Formel berechnet [50]:

$$p_{Material} = \frac{Q_{source} Q_{inject}}{Q_{total} (Q_{source} + Q_{dilute})} \cdot \frac{p_{sat}(T) p_{Reaktor}}{p_{Bubblor} - p_{sat}} \quad (3.1)$$

Dabei sind  $Q_{source}$ ,  $Q_{inject}$  und  $Q_{dilute}$  die Gasflüsse an den MFCs des entsprechenden Precursors. In Abbildung 3.2 ist die Standardkonfiguration einer Quelle dargestellt. Bei Quellen von Dotierstoffen wird das Precursor-Trärgas-Gemisch über einen zusätzlichen MFC noch stärker verdünnt (*dilute*) und dann über einen weiteren MFC (*inject*) in die Reaktorkammer geleitet. Bei Standardquellen ist  $Q_{dilute} = 0$  und  $Q_{inject} = Q_{source}$ . Der Gesamtfluss (alle Precursoren- und Trärgasflüsse)  $Q_{total}$  durch den Reaktor betrug bei allen für diese Arbeit hergestellten Schichten immer 5500 sccm (*engl.: standard cubic centimeter per minute* - sccm). Der Sättigungsdampfdruck des entsprechenden Precursors  $p_{sat}$  wird über die Temperatur  $T$  und den Druck im Bubbler  $p_{Bubblor}$  festgelegt und ist während des Wachstums immer konstant. Für alle Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit gewachsen wurden, be-

trug der Druck in der Reaktorkammer  $p_{Reaktor} = 50$  mbar.

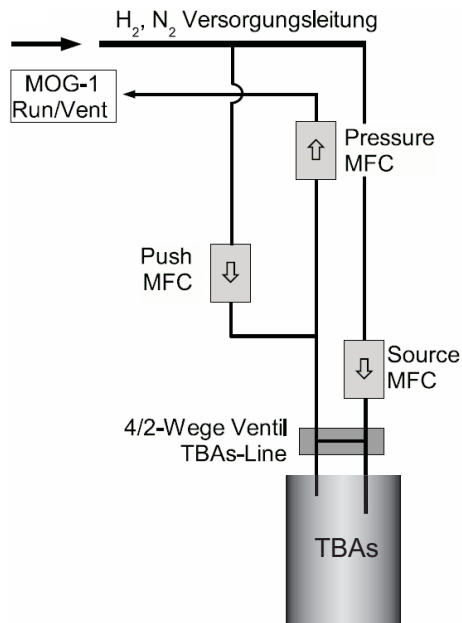


Abbildung 3.2: Flussschema einer standardmäßigen Quellenkonfiguration für die Quellsubstanzen (Precursoren) der drei- und fünfwertigen Komponenten

Eine spezielle Erweiterung der MOCVD Anlage ist das patentierte UHV-Transfersystem [51, 52]. Damit ist es möglich MOCVD-präparierte Oberflächen aus dem Reaktor kontaminationsfrei ins UHV zu überführen. Dazu wird das Substrat auf einem Molybdän-Probenträger festgeklemmt und mit Hilfe der Transferstange der sogenannten Interimkammer in den Reaktorbereich gebracht, wo später die Präparation der Oberfläche erfolgt (Abbildung 3.1). An die Interimkammer wird dann eine mobile UHV-Kammer angeschlossen. Über die Turbomolekularpumpe der UHV-Basiskammer werden selbige, die Interimkammer und die mobile UHV-Kammer auf  $p \leq 4 \times 10^{-10}$  mbar abgepumpt. Dies geschieht durch Ausheizen bei etwa 120°C innerhalb von zehn Stunden. Nach erfolgter Probenpräparation werden die UHV-Basiskammer und die mobile UHV-Kammer von der Interimkammer durch Schließen von UHV-Schieberventilen getrennt. Dann kann das Ventil zur Reaktorkammer der MOCVD-Anlage, deren Druck zuvor auf etwa 1 mbar gesenkt wurde, geöffnet und die Probe in die Interimkammer transferiert werden. Nach dem Schließen des Ventils zur MOCVD-Anlage wird sofort das Schieberventil zur UHV-Basiskammer geöffnet. Der Druckstoß für die Turbomolekularpumpe ist wegen des kleinen Volumens der Interimkammer und deren Druck von  $p < 1$  mbar unerheblich. Nach nur ca. 30 Sekunden ist der Druck in der Interimkammer, wo sich die Probe befindet, bereits auf  $p \leq 2 \times 10^{-9}$  mbar abgesunken. Ein Druck von  $p \leq 5 \times 10^{-10}$  mbar wird dann nach

weiteren fünf Minuten erreicht. Der Abpumpprozess wird zusätzlich durch das Befüllen einer Kühlfalle in der Basiskammer mit flüssigem  $N_2$  unterstützt. Nun kann das Ventil zur mobilen UHV-Kammer geöffnet werden und die Probe dort hinein transferiert werden. Nach dem Schließen des Ventils zur Interimkammer wird die mobile Kammer entkoppelt und die darin befindliche Probe kann in anderen Laboren mit diversen *Surface-Science*-Methoden im UHV charakterisiert werden. Der Druck von  $p \leq 5 \times 10^{-10}$  mbar wird dabei durch eine batteriebetriebene Ionengetterpumpe aufrecht erhalten.

## 3.2 Methoden zur Oberflächencharakterisierung

### 3.2.1 In-Situ Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS)

Die Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS, oder auch Reflexions-Differenz-Spektroskopie, RDS) ist ein inzwischen etabliertes Verfahren zur optischen Untersuchung von Halbleiteroberflächen, auch unter industriellen Produktionsbedingungen. Die Methode entspricht einem ellipsometrischen Verfahren unter fast senkrechtem Lichteinfall, welches durch *Aspnes et al.* [53] weiterentwickelt wurde. Dabei wird die Differenz der komplexen Reflektivität von zwei senkrecht zueinander stehenden Kristall-Hauptachsen gemessen, indem linear polarisiertes Licht unter nahezu senkrechtem Einfall auf die Probenoberfläche trifft. Bei der Reflexion des Lichtstrahls an der Probenoberfläche ändert sich die Polarisation des Lichtes von linear zu elliptisch.

Die Grundlage des für diese Arbeit verwendeten spektroskopischen Systems Epi-RAS200 der Firma LayTec, dargestellt in Abbildung 3.3, liefert der von *Aspnes et al.* 1988 vorgestellte Aufbau [54] und die darauf aufbauende Weiterentwicklung von *Haberland et al.* [55]. Als Lichtquelle dient eine Xenon-Lampe. Die Polarisations-ebene des durch einen sphärischen Spiegel auf die Probe fokussierten Lichtstrahls ist gegenüber den beiden senkrecht zueinander stehenden Kristall-Hauptachsen um  $45^\circ$  gedreht. Bei der Reflexion des Lichtes an der Kristalloberfläche erhält man zwei Komponenten  $r_x$  und  $r_y$  der komplexen Reflektivität, wobei  $x$  und  $y$  die zu vermessenden Hauptkristallachsen indizieren. Die Probe befindet sich im Fokus eines sogenannten Anti-Taumel-Spiegels (AWM in Abb. 3.3), der geometrische Änderungen des reflektierten Strahls, z.B. aufgrund einer leichten Verkipfung des Kristalls, korrigiert. Die Phase des Lichtstrahls wird dann beim Durchlaufen eines photo-elastischen Modulators (PEM) moduliert. Der um  $45^\circ$  gegenüber dem Polarisator gedrehte Analysator wandelt die Phaseninformation in ein intensitätsmoduliertes Signal um, wel-

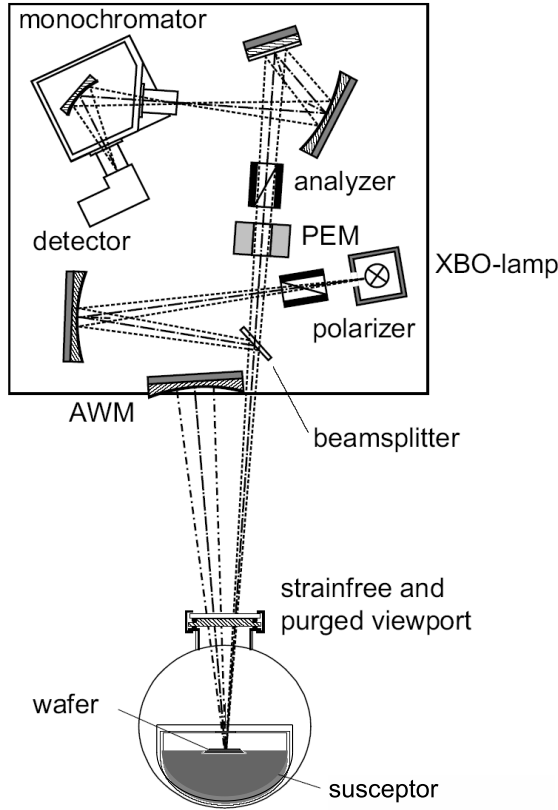


Abbildung 3.3: Schema des spektroskopischen Systems EpiRAS200 der Firma LayTec

ches mittels der Lock-In-Technik nach Durchlaufen eines Monochromators von einer Silizium-Diode detektiert wird. Ein Maß für die Anisotropie der Kristalloberfläche ist die Differenz  $\Delta r$  der komplexen Reflektivität der beiden Kristall-Hauptachsen  $r_x$  und  $r_y$  in Bezug auf die Gesamtreflektivität  $\bar{r}$ . Diese ist gleichbedeutend mit der Amplitudenvariation  $\Delta I$  in Bezug auf die Gesamtintensität  $\bar{I}$  des Lichtes.

$$\frac{\Delta I}{\bar{I}} \equiv \frac{\Delta r}{\bar{r}} = \frac{r_x - r_y}{\frac{1}{2}(r_x + r_y)} = \operatorname{Re} \left\{ \frac{\Delta r}{\bar{r}} \right\} + i \cdot \operatorname{Im} \left\{ \frac{\Delta r}{\bar{r}} \right\} \quad (3.2)$$

Gleichung 3.2 beschreibt den Zusammenhang zwischen der Amplitudenvariation  $\Delta I$  und den Reflexionskomponenten  $r_x$  und  $r_y$ .

Da der Strahlengang des Lichtes insgesamt viermal durch das Glasfenster der Reaktorkammer der MOCVD-Anlage verläuft, entsteht eine Verzerrung des gemessenen RA Spektrums. Die Messungen an einer Oberfläche, die um  $90^\circ$  in der Ebene gedreht ist, ergibt ein an der Energieachse gespiegeltes Spektrum im Vergleich zur nicht gedrehten Probe. Aus der Differenz der beiden Spektren ergibt sich die tatsächliche sogenannte Nulllinie, welche aus Anisotropien der optischen Komponenten im Strahlengang resultiert und welche von jedem gemessenen Spektrum abgezogen

werden muss.

Der vermessene Energiebereich für RA Spektren betrug 1,5 eV bis 5,0 eV. Bei den meisten III-V-Halbleitern liegen in diesem Bereich die optischen Interbandübergänge  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$  und  $E_2$ . Bei vielen dieser Materialien liegen in der Umgebung dieser Energien im RA Spektrum charakteristische Peaks. Die Eindringtiefe der verwendeten Photonen lag im Bereich von einigen Nanometern ( $E_{\text{Photon}} \approx 5 \text{ eV}$ ) bis hin zu einigen 100 nm ( $E_{\text{Photon}} < 2 \text{ eV}$ ), was viel mehr als der von der Oberflächenrekonstruktion beeinflusste Bereich ist. Das gemessene Anisotropiesignal wird jedoch oft hauptsächlich durch die Rekonstruktion bestimmt, da die kubische Symmetrie des Volumens bei III-V-Halbleitern optisch isotrop ist. Das gemessene Spektrum setzt sich letztendlich aus allen Faktoren zusammen, die eine optische Anisotropie verursachen. Dazu zählen neben der Oberflächenrekonstruktion:

- Heterogrenzflächen, die sich innerhalb der Eindringtiefe der Photonen befinden [56] - Die Anisotropie dieser Grenzflächen steuert dann ein Signal bei. Es können auch FABRY-PEROT-Oszillationen aufgrund der während des Wachstums steigenden Schichtdicke entstehen.
- Anisotrope Rauigkeiten von Grenz- und Oberflächen [57, 58]
- Elektrische Felder der Raumladungszonen von Grenz- und Oberflächen [59, 60]
- Ordnungseffekte („*ordering*“) des Volumenkristalls (z.B. in InGaP [61])

Ein RA Spektrum kann empirisch als charakteristischer Fingerabdruck der Probe angesehen werden, der mit den Ergebnissen anderer Messmethoden (LEED, STM, XPS, UPS, C-V-Messung, ...) korreliert werden kann. Ein RA Spektrum wird durch die oben erwähnten Faktoren bestimmt, so dass eine theoretische Beschreibung der Spektren anspruchsvoll ist und nur in einzelnen Fällen realisiert wurde [62].

Abbildung 3.4 zeigt auf der linken Seite RA Spektren während des Wachstums von InP, InGaAsP und InGaAs, jeweils bei einer Probertemperatur von 600°C. Im RA-Spektrum von InP(100) sind die für die P-reiche Oberfläche charakteristischen Peaks zu beobachten [63]. Das Spektrum von InGaAs(100) zeigt dagegen nur ein breites Minimum bei 2,0 eV und ein ebenso breites Maximum bei 3,9 eV. InGaAsP zeigt ein Spektrum, dessen Verlauf für Photonenenergien kleiner als 2,5 eV dem des InP-Spektrums sehr ähnelt und für größere Photonenenergien eher dem des InGaAs gleich kommt. Unterschiede im RA Spektrum sind nicht nur aufgrund unterschiedlicher Materialien messbar, sondern aufgrund der Raumladungszone an

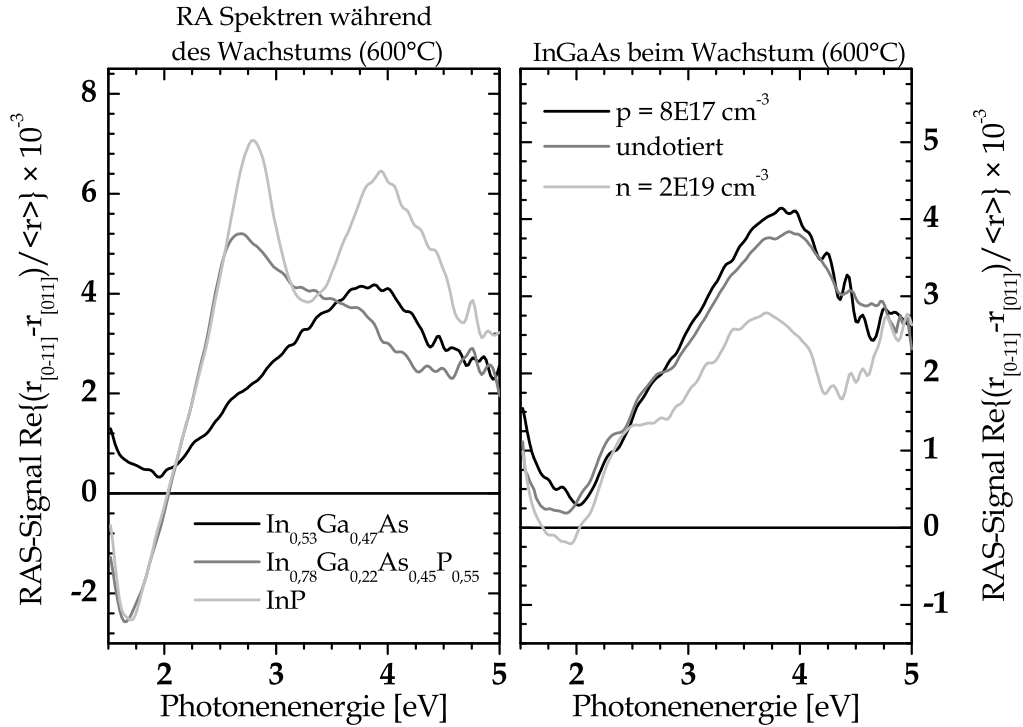


Abbildung 3.4: links: RA Spektren von drei verschiedenen Materialien - rechts: RA Spektren von InGaAs mit verschiedenen Dotierungen

der Oberfläche auch für unterschiedliche Dotierungen ein und desselben Materials (linear elektro-optischer Effekt [59]).

Auf der rechten Seite von Abbildung 3.4 sind InGaAs-Spektren, gemessen während des Wachstums bei 600°C, für drei verschiedene Dotierungen dargestellt. Während der Unterschied zwischen dem Spektrum der undotierten und der p-dotierten Schicht gering ist, kann im Vergleich dazu ein deutlich verändertes Spektrum bei hoher n-Dotierung beobachtet werden.

Unterschiedliche RA Spektren erhält man auch durch unterschiedliche Temperaturen der gemessenen Probe. Wie im linken Teil von Abbildung 3.5 zu sehen ist, verbreitern sich die gemessenen Maxima und Minima mit steigender Temperatur sehr deutlich. Außerdem sind sie zu niedrigeren Energien verschoben. Die Ursache dafür ist die Reduzierung der Gitterkonstante des Kristalls und die Verminderung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei kleiner werdender Temperatur [64].

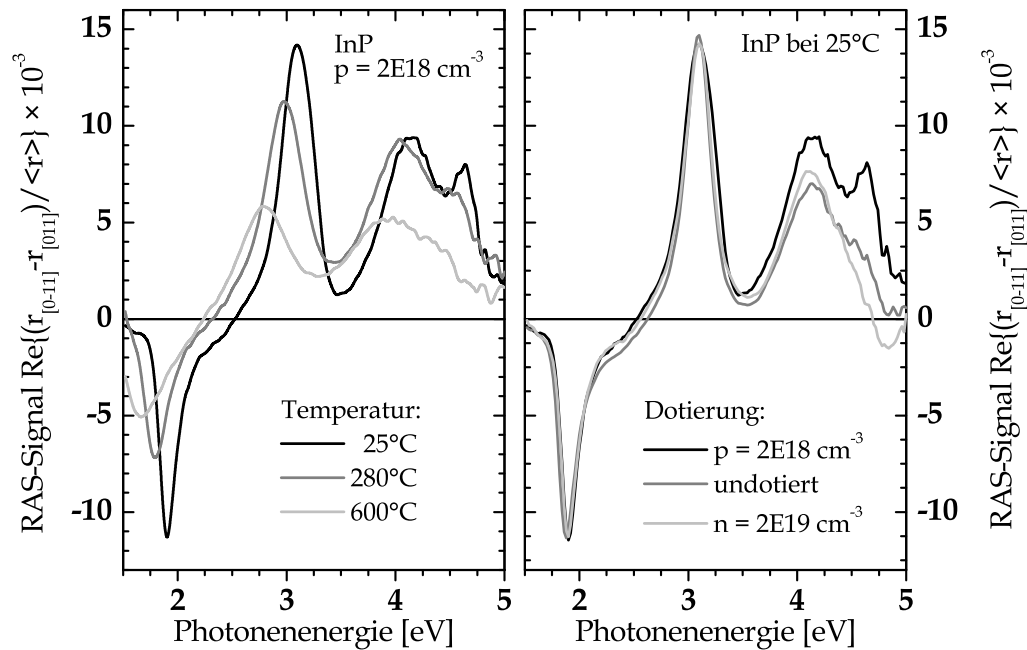


Abbildung 3.5: links: RA Spektren von p-InP bei verschiedenen Temperaturen - rechts: RA Spektren von InP bei Raumtemperatur für verschiedene Dotierungen.

### 3.2.2 Photoelektronenspektroskopie (UPS, XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine etablierte Methode zur Bestimmung der elektronischen Bandstruktur eines Festkörpers. Durch Einstrahlen von monochromatischem Licht mit geeigneter Energie werden dabei Elektronen im Festkörper angeregt und nach dem Austritt ins Vakuum energieaufgelöst detektiert. Dies erfolgt durch einen Analysator, der z.B. nur Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie zählt. Aus der kinetischen Energie der detektierten Elektronen und der Energie der anregenden Strahlung erhält man Informationen über deren Anfangszustand und somit deren Bindungsenergie. Detektiert man die emittierten Elektronen zusätzlich winkelaufgelöst, so erhält man außerdem die Information von welchem Ort im reziproken Raum die Elektronen angeregt wurden, d.h. welchen ursprünglichen Impuls  $\hbar k$  sie hatten. Aus der Kombination beider Informationen erhält man dann die Bandstruktur des Festkörpers. Wird ohne Winkelauflösung mit konstanter Anregungsenergie gemessen, so erhält man eine Verteilungskurve (EDC - Energy Distribution Curve), welche eine Abbildung der kombinierten Zustandsdichte der

Anfangs- und Endzustände darstellt. Je nach Größe der Anregungsenergie  $h\nu$  wird zwischen Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS,  $h\nu = 10 - 100 \text{ eV}$ ) und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS,  $h\nu \approx 1000 \text{ eV}$ ) unterschieden.

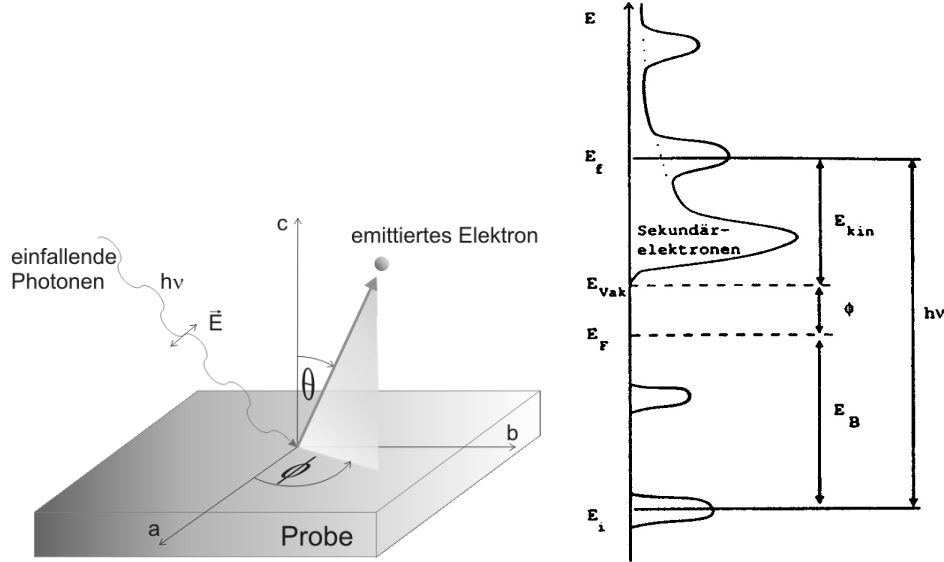


Abbildung 3.6: Prinzip der Photoemission

Die Methode der Photoelektronenspektroskopie (PES) basiert auf dem photoelektrischen Effekt, der erstmals durch *Hertz* 1887 beobachtet wurde [65]. 1905 erfolgte dann die theoretische Beschreibung dieses Phänomens mit Hilfe der Lichtquantenhypothese durch *Einstein* [66]. Einsteins Theorie besagt, dass Licht aus Energiequanten, den Photonen, besteht und diese ihre Energie beispielsweise an ein Elektron eines Festkörpers übertragen können.

$$E_{kin} = h\nu - \Phi \quad (3.3)$$

Die maximale kinetische Energie  $E_{kin}$  des, aus dem Festkörper herausgelösten Elektrons ergibt sich dann nach dieser Gleichung aus der Energie des Photons  $h\nu$  abzüglich der vom Elektron zu leistenden Austrittsarbeit  $\Phi$ . Da  $\Phi$  für einen Festkörper typischerweise über 3 eV liegt, muss die Wellenlänge des anregenden Lichtes unter 400 nm im ultravioletten Bereich liegen. Die Gleichung 3.3 ist allerdings ein Spezialfall für die Anregung von Elektronen nahe des FERMI-Niveaus, d.h. mit einer Bindungsenergie  $E_B \approx 0$ . Für die Bestimmung der Bandstruktur müssen aber auch Elektronen mit  $E_B > 0$  angeregt werden. Gleichung 3.3 ergänzt sich dadurch zu:



$$E_{kin} = h\nu - \Phi - E_B \quad (3.4)$$

Das einfachste Modell zur Beschreibung des Photoemissionsprozesses ist das 3-Stufen-Modell in Einteilchennäherung [67].

1. Durch ein Photon der Energie  $h\nu$  wird das Elektron aus seinem Anfangszustand  $|\Psi_i(\vec{k}_i)\rangle$  mit der Energie  $E_i$  in einen Endzustand  $|\Psi_f(\vec{k}_f)\rangle$  mit der Energie  $E_f$  im Festkörper angeregt.
2. Das angeregte Elektron gelangt an die Festkörperoberfläche.
3. Das Elektron tritt über die Festkörperoberfläche ins Vakuum.

Im **ersten Schritt** geht es um die Wechselwirkung eines Photons mit einem Elektron. Dazu muss zunächst geklärt werden, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein in den Festkörper eingedrunenes Photon, das sich unter einem Winkel  $\alpha$  senkrecht zur Oberflächennormalen im Festkörper bewegt, an eine Stelle  $x$  im Festkörper gelangt ( $x$  ist der senkrechte Abstand zur Oberfläche). Es wird angenommen, dass der Photonenstrom im Festkörper exponentiell mit der Eindringtiefe  $x$  abnimmt:

$$I(x) = I_0 e^{-\gamma x / \cos \alpha} \quad (3.5)$$

Dabei ist  $\gamma$  ein material- und wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient und  $I_0$  der Photonenstrom außerhalb des Festkörpers. Die mittlere Eindringtiefe eines Photons ist dann  $x_m = 1/\gamma$ . Typische Werte von  $x_m$  betragen einige 100 Å. Das bedeutet, dass ein Photon mit der Wahrscheinlichkeit

$$w_{Ph}(x) = e^{-\gamma x / \cos \alpha} \quad (3.6)$$

die Eindringtiefe  $x$  erreicht, bevor es absorbiert wird.

Die Absorption des Photons durch ein Elektron lässt sich am einfachsten mit zeitabhängiger Störungstheorie beschreiben. Im ungestörten Zustand wird das Kristallelektron durch den Einteilchen-Hamiltonoperator  $H_0$  beschrieben:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V \quad (3.7)$$

Im elektromagnetischen Feld der Photonen mit dem Vektorpotential  $\vec{A}$  wird dem System ein Störoperator auferlegt. Es werden sowohl Mehrphotonenprozesse als auch

die Ortsabhängigkeit von  $\vec{A}$  vernachlässigt. Der Impuls hat dann die Form  $(\vec{p} - e\vec{A})$ . Setzt man diesen in Gleichung 3.7 ein, dann ergibt sich unter Verwendung der Ortsdarstellung ( $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ ) und der COULOMB-Eichung ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ ):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V + \frac{i\hbar e}{2m}\vec{A}\vec{\nabla} = H_0 + H_1 \quad (3.8)$$

Dabei wurde der  $\vec{A}^2$ -Term vernachlässigt (Dipolnäherung). Der Störoperator lautet also:

$$H_1 = \frac{i\hbar e}{2m}\vec{A}\vec{\nabla} \quad (3.9)$$

Für zeitabhängige Störungstheorie erster Ordnung ist FERMIs *Goldene Regel* anzuwenden. Für die Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons aus dem Anfangszustand  $\Psi_i$  in den Endzustand  $\Psi_f$  unter Einwirkung des Störoperators  $H_1$  gilt damit:

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H_1 | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f(\vec{k}_f) - E_i(\vec{k}_i) - h\nu) \quad (3.10)$$

Die *delta*-Funktion beschreibt dabei die Energieerhaltung:

$$E_f(\vec{k}_f) = E_i(\vec{k}_i) + h\nu \quad (3.11)$$

Impulserhaltung muss ebenfalls erfüllt sein:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{\text{Photon}} + \vec{G} \quad (3.12)$$

$\vec{G}$  bezeichnet dabei einen reziproken Gittervektor (s. Gl. 2.4). Bei typischen Anregungsenergien für Valenzbandspektren von  $h\nu = 10 \dots 50 \text{ eV}$  beträgt  $\vec{k}_{\text{Photon}}$  etwa  $0,005 \dots 0,025 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Ausdehnung der 1. BZ beträgt bei III-V-Halbleitern mit Gitterkonstanten von etwa 5 bis 6  $\text{\AA}$  aber etwa 1 bis 1,5  $\text{\AA}^{-1}$ . Somit kann der Impuls des Photons in Gleichung 3.12 vernachlässigt werden. Die Verschiebung um einen reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  spielt keine Rolle, weil das III-V-Kristallgitter translationsinvariant ist. Somit handelt es sich näherungsweise um direkte Übergänge:  $\vec{k}_f \approx \vec{k}_i$ .

Im **zweiten Schritt** gelangt das angeregte Elektron aus dem Inneren des Kristalls an die Oberfläche. Dieser Prozess wird maßgeblich durch die mittlere inelastische freie Weglänge  $l(E)$  bestimmt. Sie gibt an, welche Strecke ein Elektron im Mittel im Kristall zurücklegt, ohne inelastisch gestreut zu werden. Ein Energieverlust kann beispielsweise durch inelastische Stöße mit anderen Elektronen oder durch Anregung von Plasmonen oder Phononen erfolgen. Bewegt sich ein Elektron unter

dem Winkel  $\Theta'$ , gemessen von der Oberflächennormalen, so wird die Wahrscheinlichkeit  $w_{El}$  für den verlustfreien Transport des Elektrons vom Anregungsort  $x$  bis zur Oberfläche definiert als:

$$w_{El}(x, E) = e^{-x/(l(E) \cos \Theta')} \quad (3.13)$$

Die mittlere inelastische freie Weglänge der Elektronen ist von ihrer Energie abhängig (Abbildung 3.7) [68]. Wie man dort sieht, ist  $l$  gerade bei den typischen Energien von Photoelektronen am kleinsten. Das bedeutet, dass nur angeregte Elektronen aus dem oberflächennahen Bereich ohne Energieverlust (beispielsweise durch inelastische Stöße mit anderen Elektronen) an die Oberfläche gelangen. Damit ist klar, dass die Methode der PES insbesondere bei Anregung mit UV-Licht nur auf eine begrenzte Oberflächenschicht des Festkörpers abzielt. Adsorbierte Verunreinigungen

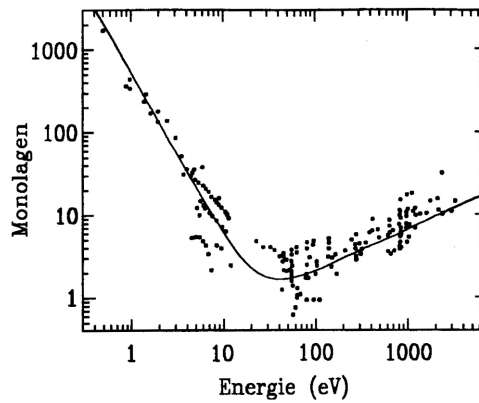


Abbildung 3.7: Abhängigkeit der mittleren inelastischen freien Weglänge der Elektronen von ihrer Energie.

(Fremdatome wie Kohlenstoff oder Sauerstoff) auf der Oberfläche führen zu einer Änderung der elektronischen Struktur. Aus diesem Grund sind für die PES sehr saubere Oberflächen nötig. Elektronen, die durch inelastische Stöße Energie verlieren, jedoch noch genügend Energie besitzen um den Festkörper verlassen zu können, erscheinen im PES-Spektrum zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben. Sie werden als Sekundärelektronen bezeichnet und tragen zu einem Untergrund in den EDCs bei. Dieser Untergrund steigt bei niedrigen kinetischen Energien im EDC-Spektrum stark an und fällt dann plötzlich scharf ab. Diese Abbruchkante wird als Sekundärelektronenkante bezeichnet. Aus ihrer energetischen Lage  $E_{kin}(\Phi)$  kann die Austrittsarbeit  $\Phi$  des Festkörpers über Gleichung 3.3 bestimmt werden.

Im **dritten Schritt** tritt das angeregte Elektron durch die Kristalloberfläche. Der Endzustand der angeregten Elektronen im Kristall  $(E_f, \vec{k}_f)$  wird als quasi-frei angesehen. Er ist jedoch gegenüber dem freien Endzustand im Vakuum  $(E_{kin}, \vec{K}_f)$  um das mittlere Kristallpotential  $V_0$  abgesenkt. Es ist also:

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} - |V_0| = E_{kin} = \frac{\hbar^2 K_f^2}{2m} \quad (3.14)$$

Beim Austritt ins Vakuum verkürzt sich die senkrechte Komponente  $\vec{k}_\perp$  von  $\vec{k}_f$  aufgrund des plötzlichen Fehlens des Kristallpotentials  $V_0$  außerhalb des Kristalls.  $\vec{k}_\perp$  ist also unstetig. Die Parallelkomponente  $\vec{k}_\parallel$  bleibt dagegen erhalten, weil  $V_0$  parallel zur Oberfläche konstant ist. Es gilt:

$$\vec{K}_{f\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} + \vec{G}_\parallel \text{ und } K_{f\perp}^2 = k_{f\perp}^2 - 2m|V_0|/\hbar^2 + G_\perp^2 \quad (3.15)$$

Die Addition eines reziproken Gittervektors  $\vec{G}$  wird als Umklappprozess bezeichnet. Die Brechung des Elektrons an der Kristalloberfläche ist in Abbildung 3.8 bildlich veranschaulicht. Daraus ergibt sich:

$$|\vec{K}_{f\perp}| = |\vec{K}_f| \cos \theta \text{ und } |\vec{K}_{f\parallel}| = |\vec{K}_f| \sin \theta \quad (3.16)$$

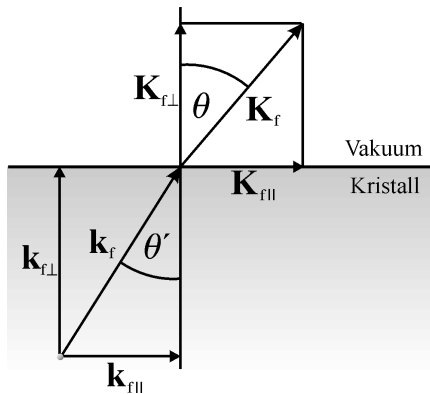


Abbildung 3.8: Brechung des Elektrons an der Kristalloberfläche beim Austritt ins Vakuum aufgrund des dort fehlenden Kristallpotentials  $V_0$ .

Für die senkrechte und die parallele Komponente des Impulses im Anfangszustand des Elektrons erhält man daraus mit Gleichung 3.14, 3.15 und wegen  $\vec{k}_f \approx \vec{k}_i$ :

$$|\vec{k}_{i\parallel}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \cdot \sin \Theta - |\vec{G}_\parallel| \quad (3.17)$$

$$|\vec{k}_{i\perp}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{kin} \cos^2 \Theta + |V_0|) - |\vec{G}_\perp|} \quad (3.18)$$

Abbildung 3.9 zeigt ein Photoemissions-Spektrum, gemessen an einer  $(2 \times 4)$ -rekonstruierten InGaAs-Oberfläche. Als Anregungsenergie wurde die Ne II-Linie ( $h\nu = 26,9 \text{ eV}$ ) benutzt. Oftmals ist in solchen Spektren die Lage der Peaks mit einem Fit nicht eindeutig zu bestimmen. Als Alternative können die Peaks über die zweite Ableitung des geglätteten Spektrums lokalisiert werden. In Abbildung 3.9 ist sowohl das mit dem SAVITZKY-GOLAY-Algorithmus [69] geglättete Spektrum als auch deren zweite Ableitung dargestellt. Über deren Minima kann die energetische Lage der Zustände bestimmt werden.

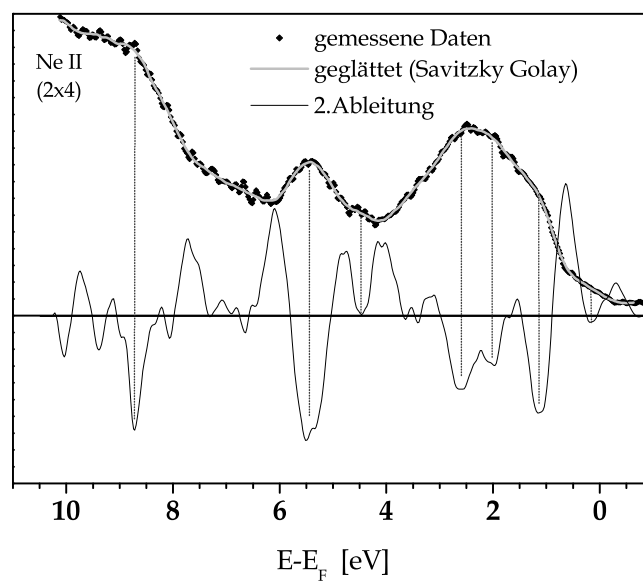


Abbildung 3.9: Lokalisierung der Peaks über die 2. Ableitung am Beispiel eines Valenzbandspektrums von InGaAs mit einer  $(2 \times 4)$ -rekonstruierten Oberfläche.

### 3.2.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Zur Bestimmung der Oberflächenperiodizität eines Einkristalls wird die Beugung von niederenergetischen Elektronen ( $20 < E_{kin} < 200 \text{ eV}$ ) an der Festkörperoberfläche genutzt (*engl.: Low Energy Electron Diffraction - LEED*). Für die Verwendung von niederenergetischen Elektronen gibt es mehrere Gründe. Einerseits liegt die DE BROGLIE-Wellenlänge ( $\lambda = h/p$ ) von Elektronen dieses Energiebereichs in der Größenordnung von wenigen Ångström, genau wie die Gitterkonstanten von Festkörpern. Andererseits ist die mittlere freie Weglänge inelastisch gestreuter Elektronen

gemäß Abbildung 3.7 in diesem Energiebereich mit nur wenigen Ångström minimal. Da die LEED-Apparatur so aufgebaut ist, dass nur elastisch gestreute Elektronen detektiert werden [26], wird das Beugungsbild nur aus den oberen Atomlagen gewonnen. Außerdem ist der Streuquerschnitt der rückwärtsgestreuten Elektronen sehr groß, so dass die oberste Atomlage den größten Beitrag zum Signal des Beugungsbildes liefert. Damit besitzt LEED eine sehr hohe Oberflächensensitivität.

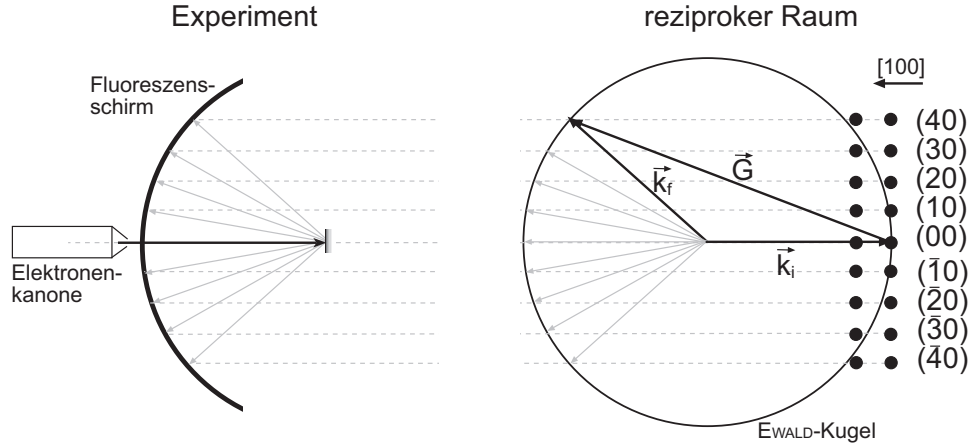


Abbildung 3.10: Konstruktion der BRAGG-Bedingung mit Hilfe der EWALD-Kugel im zweidimensionalen Fall und die entsprechende experimentelle Umsetzung.

Das durch die Beugung der niederenergetischen Elektronen erhaltene Beugungsbild der Oberfläche setzt sich aus konstruktiven und destruktiven Interferenzsignalen zusammen und liefert ein Abbild des reziproken Gitters der Oberfläche. Die Bedingung für konstruktive Interferenz ist die BRAGG-Bedingung (Gleichung 3.20), die mit  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$  (elastische Streuung) in der vektoriellen Form

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G} \quad (3.19)$$

lautet [13]. Dabei ist  $\vec{k}_i$  der Wellenvektor des einfallenden Elektrons und  $\vec{k}_f$  der des gebeugten.  $\vec{G}$  ist ein reziproker Gittervektor. Graphisch läßt sich diese Bedingung mit Hilfe der EWALD-Kugel darstellen. Dazu zeichnet man den Wellenvektor des einfallenden Elektrons so, dass er auf einen Punkt des reziproken Gitters zeigt. Um den Ursprung des Vektors zeichnet man dann eine Kugel (die EWALD-Kugel) mit dem Radius  $|\vec{k}_i|$ . Die im Beugungsbild zu beobachtenden Intensitäten kommen nur von reziproken Gitterpunkten, die durch die Oberfläche der EWALD-Kugel geschnitten werden. Für den zweidimensionalen Fall sind die reziproken Gitterpunkte durch

senkrecht zur Oberfläche orientierte Gitterstäbe ersetzt. Die Wellenvektoren  $\vec{k}_f$  der gestreuten Elektronen, die auf die Schnittpunkte der Gitterstäbe mit der EWALD-Kugel zeigen, geben die Richtung der Beugungsreflexe an.

Im Experiment fällt der Elektronenstrahl senkrecht auf die Probenoberfläche. Die elastisch rückgestreuten Elektronen werden dann auf einer fluoreszierenden Kugeloberfläche (entspricht der EWALD-Kugel) sichtbar gemacht. In deren Mittelpunkt befindet sich der Wechselwirkungspunkt auf der Probenoberfläche (Abbildung 3.10). Für diese Anordnung werden alle reziproken Gittervektoren unverzerrt auf dem Fluoreszenzschirm abgebildet und man erhält ein Abbild des reziproken Gitters der Oberfläche.

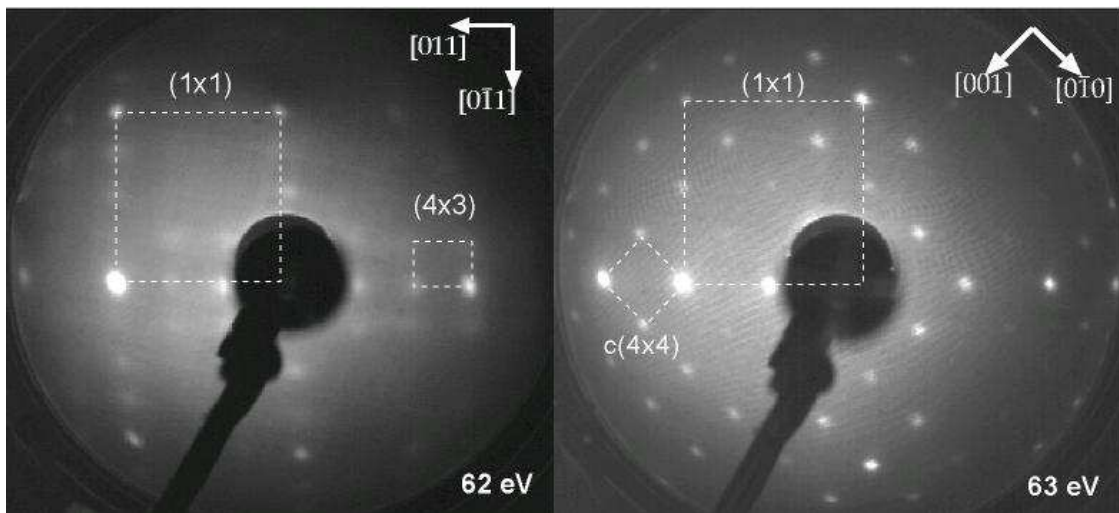


Abbildung 3.11: LEED-Bilder - links:  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion von InGaAs; rechts:  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion von GaAsSb.

Abbildung 3.11 zeigt links das LEED-Bild einer InGaAs-Oberfläche und rechts das Bild einer As-terminierten GaAsSb-Oberfläche, aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 62 eV bzw. 63 eV. Einzig die Position des  $(0,0)$ -Reflexes auf dem Schirm ändert sich beim Variieren der Elektronenenergie nicht. In Abbildung 3.11 befindet sich der  $(0,0)$ -Reflex jeweils hinter der Abdeckung in der Mitte der LEED-Bilder. Mit steigender Energie der einfallenden Elektronen wandern alle Reflexe auf den  $(0,0)$ -Reflex zu. Die beiden hier gezeigten LEED-Bilder sind bei fast der gleichen Energie aufgenommen. Da die Gitterkonstanten der beiden Proben identisch war, ist die Größe der  $(1 \times 1)$ -Zelle auf dem Schirm etwa gleich groß. Bei der InGaAs-Oberfläche sind entlang der  $[0\bar{1}1]$ -Richtung vier und entlang  $[011]$  drei Reflexe in-

nerhalb der  $(1 \times 1)$ -Zelle zu beobachten. Die Größe der neuen kleinsten Einheitszelle beträgt im reziproken Raum entlang  $[0\bar{1}1]$  nur noch ein Viertel und entlang  $[011]$  ein Drittel der  $(1 \times 1)$ -Zelle. Das heißt, im realen Raum ist sie viermal bzw. dreimal so groß. Die Oberfläche besitzt also eine  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion. Im LEED-Bild der GaAsSb-Oberflächen sind sowohl in  $[0\bar{1}1]$  als auch entlang der  $[011]$ -Richtung vier Reflexe innerhalb der  $(1 \times 1)$ -Zelle zu sehen, auch wenn sie nicht auf einer Linie liegen. Die neue kleinste Oberflächenzelle ist um  $45^\circ$  gedreht und wird dann als zentrierte (*centered*) Rekonstruktion bezeichnet, hier also  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion.

### 3.3 Methoden zur Materialcharakterisierung

#### 3.3.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Ein zerstörungsfreies Standardverfahren zur Strukturanalyse von Festkörpern ist die hochauflösende Röntgenbeugung, kurz HR-XRD (*engl.: High-Resolution X-Ray Diffraction*). Dabei wird die Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit den Elektronenhüllen von Festkörperatomen ausgenutzt. Die Wellenlänge der dafür genutzten Strahlung (z.B. Cu  $K_\alpha = 0,154$  nm) liegt in der Größenordnung der Netzebenenabstände der III-V Halbleiter. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda$  und dem Einfallswinkel  $\Theta$ , bei dem eine konstruktive Interferenz zu beobachten ist, wird durch die BRAGG-Gleichung beschrieben [13]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (3.20)$$

Dabei ist  $d_{hkl}$  der Abstand zweier Gitternetzebenen, der über die MILLER'schen Indizes  $hkl$  und der Gitterkonstanten des Substrates  $a_0$  zu

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.21)$$

bestimmt wird. Die meisten III-V Halbleiter kristallisieren zwar in der Zinkblende-Kristallstruktur, besitzen aber unterschiedliche Gitterkonstanten. Wird ein Kristall mit einer vom Substrat verschiedenen Gitterkonstanten  $a \neq a_0$  epitaktisch abgeschieden, wächst er zunächst verspannt auf (Inset in Abbildung 3.12). Dem Kristallgitter wird dabei in der Wachstumsebene die Gitterkonstante vom Substrat aufgezwungen ( $a_{\parallel} = a_0$ ), während sich seine Gitterkonstante in Wachstumsrichtung verzerrt ( $a_{\perp} \neq a_0$ ). Dabei nimmt  $a_{\perp}$  einen Wert an, so dass  $a_{\perp} \cdot a_{\parallel} = a^2$  gilt, wobei  $a$  die Gitterkonstante der aufgewachsenen Schicht für den relaxierten (unverspannten) Fall



ist [70]. Über die BRAGG-Bedingung 3.20 folgt, dass sich für einen veränderten Netzebenenabstand der Winkel für die konstruktive Interferenz ebenfalls ändert. Über die Gleichungen 3.20 und 3.21 erhält man aus der Messung der Winkel  $\Theta_0$  (Substrat) und  $\Theta$  (Schicht) die Gitterfehlانpassung in Wachstumsrichtung  $\Delta a/a_0$ :

$$\frac{a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}} = \left( \frac{\Delta a}{a_0} \right)_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_0}{a_0} = \frac{\sin \Theta_0}{\sin \Theta} - 1 \quad (3.22)$$

In Abbildung 3.12 sind HR-XRD Messungen von zwei verschiedenen auf InP(100)-Substrate gewachsenen InGaAs-Schichten gezeigt. In der linken Messung sind zwei Peaks erkennbar, die den Netzebenenabständen des Substrats und der gewachsenen Schicht zuzuordnen sind. Über Gleichung 3.22 wurde eine Gitterfehlانpassung von 0,078% errechnet. Bei hinreichend großer tetragonaler Verspannung kommt es wäh-

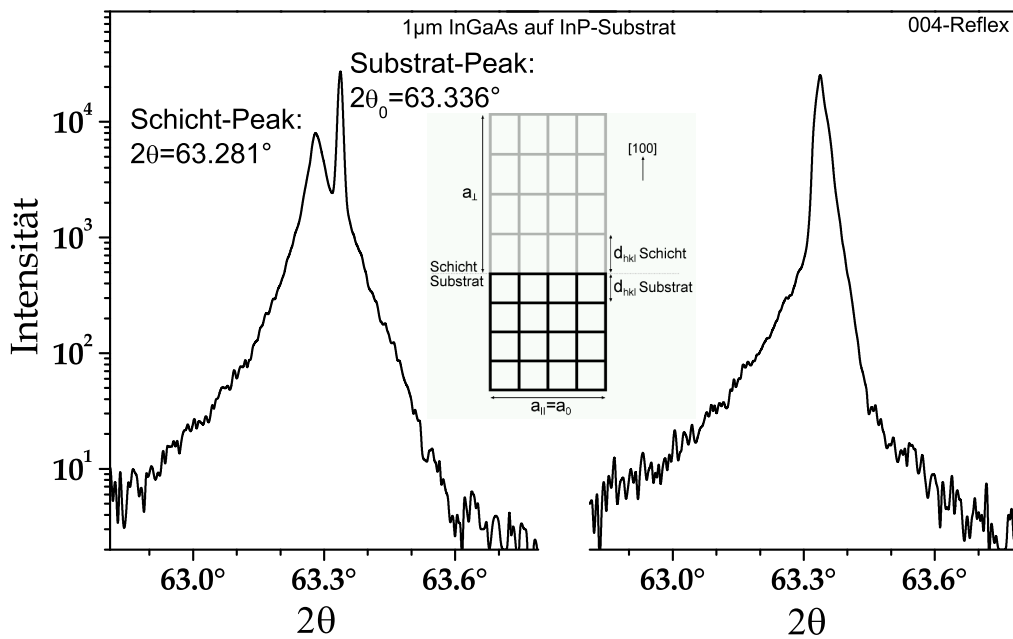


Abbildung 3.12: HR-XRD Messungen an zwei 1 μm dicken InGaAs-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung, gewachsen auf InP(100) - links: Aus den gemessenen Winkeln von Substrat- und Schichtpeak errechnet sich eine Gitterfehlانpassung von 0,039% für den relaxierten Fall. Über das VEGARD'sche Gesetz (s. Gl. 2.5) ergibt sich daraus die Zusammensetzung In<sub>0,538</sub>Ga<sub>0,462</sub>As - rechts: Substrat- und Schichtpeak liegen übereinander. Die InGaAs-Schicht ist gitterangepasst zu InP(100). Demnach beträgt die Zusammensetzung In<sub>0,532</sub>Ga<sub>0,468</sub>As.

rend des Wachstums ab einer sogenannten kritischen Schichtdicke zur Relaxation (Entspannung) des Kristallgitters. Das bedeutet, dass das Gitter wieder die kubische Form annimmt. Die Spannungen werden dabei durch strukturelle Defekte, wie z.B. Versetzungen abgebaut. Die Gitterkonstante ist dann in Wachstumsrichtung genauso groß wie in der Wachstumsebene, unterscheidet sich aber vom Substrat. Je größer die Verspannung ist, desto kleiner ist die kritische Schichtdicke. Für leicht verspannte  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schichten, die auf  $\text{InP}(100)$  abgeschieden werden, kann die kritische Dicke  $h_k$  nach einer empirischen Formel abgeschätzt werden [71]:

$$h_k \approx \frac{2 \text{ nm}}{|x - 0,532|} \quad (3.23)$$

Bei der in Abbildung 3.12 (links) betrachteten  $1 \mu\text{m}$  dicken  $\text{InGaAs}$ -Schicht liegt der Wert für  $h_k$  bei etwa  $200 \text{ nm}$ . Demnach ist die Schicht relaxiert. Da die gemessene Gitterfehlانpassung von  $0,078\%$  jedoch auf die tetragonal verspannte Schicht bezogen ist, kann diese in die Gitterfehlانpassung der relaxierten Schicht mit Hilfe des POISSON-Verhältnisses umgerechnet werden [72, 73]. Das POISSON-Verhältnis beschreibt den Umstand der Erhaltung des Volumens der Einheitszelle bei Verspannungen. Für kubische Gitter ist die Gitterfehlانpassung im relaxierten Fall für kleine Werte ( $< 5\%$ ) etwa halb so groß, hier also  $0,039\%$ . Die stöchiometrische Zusammensetzung der  $\text{InGaAs}$ -Schicht kann somit über das VEGARD'sche Gesetz (s. Gl. 2.5) abgeschätzt werden. Aufgrund des positiven Wertes für  $\Delta a/a_0$ , ist die Schicht kompressiv verspannt (größere Gitterkonstante als  $\text{InP}$ ). Um die Gitterkonstante von  $\text{InP}$  zu erreichen, muss der Galliumanteil erhöht werden, denn die Gitteranpassung zu  $\text{InP}$  wird für die Zusammensetzung  $\text{In}_{0,532}\text{Ga}_{0,468}\text{As}$  erreicht. Die HR-XRD Messung einer solchen gitterangepassten Schicht ist im rechten Teil von Abbildung 3.12 dargestellt. Substrat- und Schichtpeak liegen hier übereinander.

### 3.3.2 Messung von Dotierungsprofilen (*C-V-Profilings*)

Eine Methode zur Bestimmung der Dotierungskonzentration in Halbleitern ist die Messung der Kapazität in der Verarmungszone in Abhängigkeit der angelegten Spannung (C-V). Wird ein Halbleiter z.B. mit einem Metall in Kontakt gebracht, verarmt der Halbleiter im Bereich seiner Oberfläche an Ladungsträgern. Es entsteht ein SCHOTTKY-Kontakt mit einer SCHOTTKY-Barriere. Wird an diesem Metall-Halbleiter-Übergang eine externe Spannung  $V$  angelegt, ändert sich die Breite der Verarmungszone  $w_{\text{depl}}$ . Bei einer sogenannten C-V-Messung wird nun die externe Gleichspannung  $V$  durch eine viel kleinere Wechselspannung moduliert. Die damit

verbundene kleine Änderung von  $w_{depl}$  verursacht eine Verschiebung der Ladungen, ähnlich wie bei der Änderung des Abstandes der Platten eines Plattenkondensators. Die Kapazität der Verarmungszone ist dann gegeben durch  $C = A \cdot dQ/dV$ , wo  $dQ$  die Ladungsfluktuation pro Fläche  $A$ , verursacht durch die Spannungsmodulation  $dV$ , beschreibt. Die Verarmungszone verbreitert sich um  $\Delta w_{depl}$ , wenn die externe Spannung um  $\Delta V$  erhöht wird [74]:

$$\Delta V = \frac{e w_{depl}(V) N(w_{depl}) \Delta w_{depl}}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (3.24)$$

Dabei ist  $N(w_{depl})$  die Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter bei  $w_{depl}$ . Die Ladung erhöht sich um

$$\Delta Q = e N(w_{depl}) \Delta w_{depl}. \quad (3.25)$$

Aus der Änderung der Kapazität ( $C = \epsilon_0 \epsilon A / w_{depl}$  [74]) durch die Änderung der Spannung ergibt sich

$$\frac{\Delta C}{\Delta V} = \left( \frac{\Delta C}{\Delta w_{depl}} \right) \left( \frac{\Delta w_{depl}}{\Delta V} \right) = \frac{-C^3}{e \epsilon_0 \epsilon A^2 N(w_{depl})} \quad (3.26)$$

und man erhält für die Ladungsträgerdichte am Ende der Verarmungszone [74]:

$$N(w_{depl}) = -\frac{C^3}{e \epsilon_0 \epsilon A^2} \left( \frac{\Delta C}{\Delta V} \right)^{-1}. \quad (3.27)$$

Somit kann über eine Messung von  $C$  und  $\Delta C/\Delta V$  als Funktion von der Spannung  $V$  die Ladungsträgerdichte  $N(w_{depl})$  bei  $w_{depl}$  bestimmt werden. Im Vergleich zu einer HALL-Messung wird bei der C-V-Methode die absolute Ladungsträgerkonzentration gemessen.

Mit Hilfe einer Elektrolytlösung können III-V-Halbleiter kontrolliert geätzt werden und es kann dabei durch tiefenabhängige C-V-Messungen ein Dotierungsprofil der untersuchten Halbleiterschicht erstellt werden (*C-V-Profiling*). Der für die C-V-Messung angenommene SCHOTTKY-Kontakt entsteht an der Grenzfläche Elektrolyt/Halbleiter. Als Elektrolyt wurde hier UNIEL (UNiversal ELEktrolyt) verwendet, der eine Lösung aus Ammoniumtartrat und Ammoniak ist und einen pH-Wert von über 11,5 besitzt. Damit können Materialien wie beispielsweise GaAs, InP, InGaAs, AlGaAs und InGaP elektrochemisch geätzt werden [75]. Der Ätzprozess unterscheidet sich bei p- und n-dotierten Halbleitern. Bei einem **p-dotierten** Material gelangen die Löcher durch eine von außen angelegte Spannung an die Grenzfläche

Elektrolyt/Halbleiter. Dort rekombinieren sie mit den Valenzelektronen der Oberflächenatome. Hat ein solches Atom des Halbleiters seine Valenzelektronen auf diese Weise abgegeben, dann wird es im Elektrolyt gelöst, da es keine Bindungen mehr aufbauen kann. Für das Ätzen von **n-dotierten** Materialien wird der Halbleiter mit Licht bestrahlt, um Elektron-Loch-Paare zu erzeugen. Die Elektronen werden über den Kontakt auf der Rückseite abgeführt, während die Löcher zur Vorderseite des Halbleiters getrieben werden (wegen der angelegten Spannung). Dort geschieht dann das Gleiche wie bei den p-leitenden Materialien.

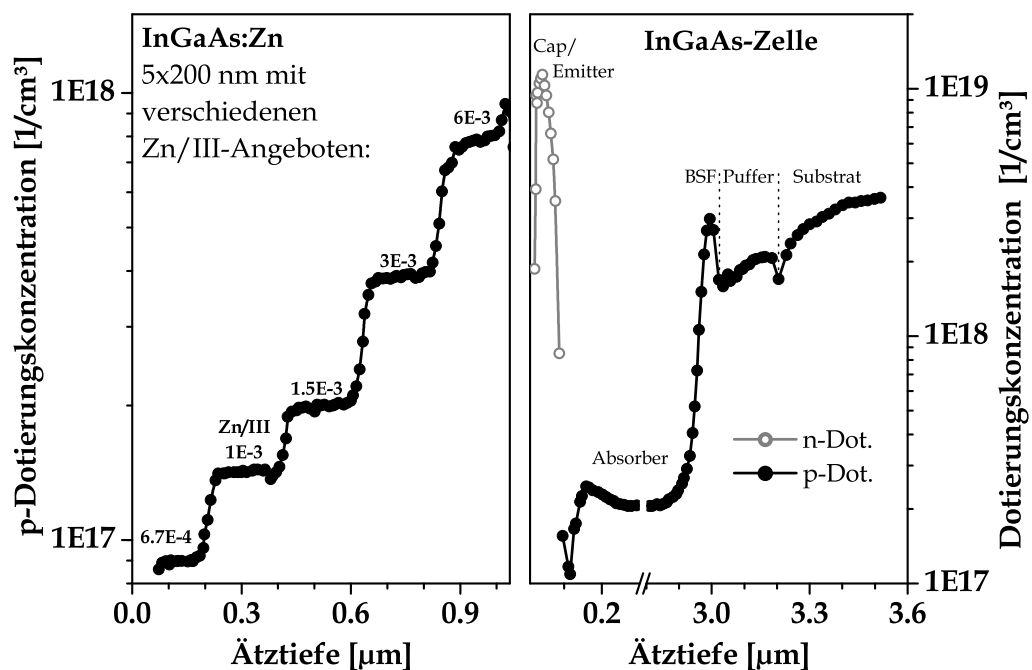


Abbildung 3.13: C-V-Profiling - links: Dotierprofil einer Zn-dotierten InGaAs-Probe, bei welcher fünf InGaAs-Schichten mit verschiedenen Zn/III-Verhältnissen gewachsen wurden - rechts: Dotierprofil einer InGaAs-Solarzelle mit p/n-Übergang, Absorber, BSF, Puffer und Substrat.

Abbildung 3.13 zeigt links das Dotierprofil einer InGaAs-Probe, die aus fünf Schichten unterschiedlicher Zink-Dotierungskonzentration besteht. Die Dotierung steigt linear mit dem Zn/III-Verhältnis von  $p=9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  auf  $p=8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Über die Messung der tatsächlichen Tiefe des entstandenen Ätzloches kann zudem noch die Schichtdicke und damit die Wachstumsrate bestimmt werden. Auf der rech-

ten Seite von Abb. 3.13 ist das Dotierungsprofil einer InGaAs-Zelle dargestellt. Ihr Aufbau entspricht in etwa dem von Abb. 2.14. Die InP-Fensterschicht (Cap) ist hier gemäß der C-V-Messung mit  $n=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dotiert. Die InGaAs-Emitterschicht ist kaum von der InP-Fensterschicht zu unterscheiden, da der Dotierungsverlauf nicht abrupt genug ist. Bei einer Tiefe von knapp 100 nm unter der Probenoberfläche wechselt die Art der Dotierung von n nach p (p/n-Übergang). Die fast  $3 \mu\text{m}$  dicke Absorberschicht ist nicht vollständig dargestellt, da die Dotierung über den gesamten Bereich mit  $p=2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  konstant war. Es folgen das schmale Rückstreufeld (BSF,  $p=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) und die 200 nm dicke Pufferschicht ( $p \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Die Dotierung des Substrates beträgt  $p=3,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , wie vom Hersteller angegeben, liegt aber im Bereich der Oberfläche nur bei  $p=1,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Bei weiteren C-V-Messungen wurde festgestellt, dass die Absenkung der Dotierungskonzentration an der Substratoberfläche beim Deoxidieren des Substrates bei  $600^\circ\text{C}$  verursacht wurde.

## 3.4 Prozessierung und Charakterisierung der Solarzellen

### 3.4.1 Photolithographie

Die Solarzellen und deren Kontakte wurden für diese Arbeit mit photolithographischen Prozessen hergestellt. Somit konnte durch das Ätzen von sogenannten Mesa-Strukturen die Solarzellenfläche auf  $0,115 \text{ cm}^2$  reproduzierbar präpariert werden. Es wurden vier verschiedene Grid-Designs verwendet, die sich durch unterschiedliche Abstände der metallischen Kontaktbahnen (400, 300, 200,  $150 \mu\text{m}$ ) auszeichneten (Abb. 3.14). Die Breite dieser Bahnen betrug immer  $15 \mu\text{m}$ . Auf diese Weise sollte für unterschiedliche Solarzellen (verschiedene Bandlückenenergien) jeweils ein Optimum zwischen der Abschattung durch die metallischen Kontaktbahnen und den Sammlungsverlusten gefunden werden. Sammlungsverluste entstehen, wenn der Weg der Ladungsträger vom Ort der Erzeugung bis zum Kontakt größer als deren Diffusionslänge ist. Durch theoretische Berechnungen könnte auf diese Weise ein optimales Grid-Design entwickelt werden, das auch für konzentriertes Sonnenlicht geeignet ist [41]. Das hier verwendete Design wurde vom National Renewable Energy Laboratory (NREL) übernommen.

Bei der Kontaktierung der Solarzellen besteht eine Schwierigkeit darin, zwischen dem Halbleiter und dem Metall anstelle eines SCHOTTKY-Kontaktes einen ohmschen Kontakt herzustellen. Dies erwies sich für p-dotiertes InP auf der Rückseite

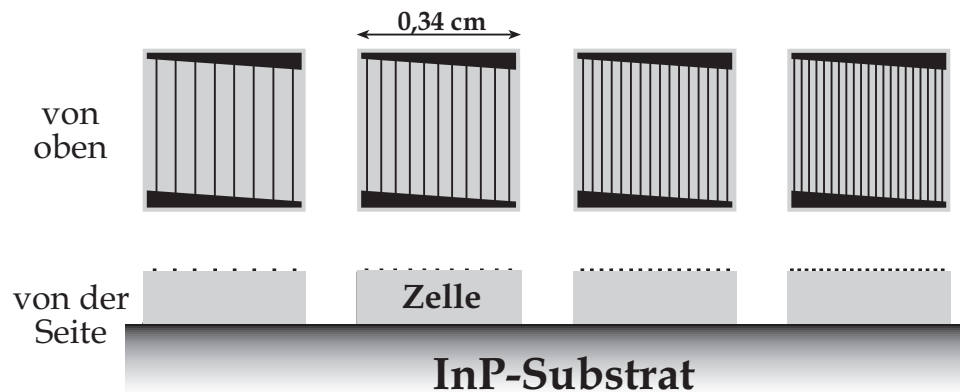


Abbildung 3.14: Photolithographie: unterschiedliches Grid-Design innerhalb eines Zellenfeldes - aktive Zellfläche (Mesa-Struktur) ist grau, die Kontaktbahnen sind schwarz dargestellt.

der Zellen schwieriger als für n-dotiertes InP. Generell wurden verschiedene Metalle für die Herstellung der Kontakte verwendet. Sowohl für Front- und Rückkontakte als auch für Tandem- und Einzelzellen wurden unterschiedliche Materialien und Legierungen verwendet, die in Tabelle 3.1 aufgelistet sind. Die für die Einzelzellen eingesetzten Kontakte lieferten bei den Tandemzellen jedoch keine reproduzierbaren und zufriedenstellenden Ergebnisse. Die Ursache dafür konnte bisher nicht vollständig aufgeklärt werden, aber es liegt die Vermutung nahe, dass sich durch die längere Wachstumszeit der Tandemsolarzellen auf der Rückseite der Zelle unregelmäßige Ablagerungen bildeten, die für die ohmsche Kontaktschicht aus Palladium ungeeignet waren. Außerdem konnte durch *C-V-Profilung* eine Diffusion des Zinks im Bereich der Substratoberfläche beobachtet werden, was die Ausbildung eines guten ohmschen Kontaktes behindert. Durch das Abschleifen von einigen Mikrometern Material auf der Rückseite des Substrates könnten die Ablagerungen und die Zinkverarmte InP-Schicht beseitigt werden. Dies war jedoch aus technischen Gründen nicht in zufriedenstellender Qualität möglich. Die Ablagerungen können auch durch Wegätzen beseitigt werden, was bisher noch nicht erfolgte, da eine geeignete Prozedur noch ausprobiert wird. Bei den Pd/Zn/Pd-Rückkontakten der Einzelzellen konnte durch einen Heizschritt (380°C, 30 min) nach dem Aufdampfen des Rückkontaktes der Füllfaktor der Zellen gesteigert werden. Die I-U-Kennlinien der Tandemsolarzellen zeigten dagegen einen guten Füllfaktor, so dass es bei Rückkontakten aus Ni/Ge/Au keinem Heizschritt bedurfte.

Tabelle 3.1: Kontaktmaterialien für die Solarzellen

für Tandems			für Einzelzellen	
			1600 Å	Gold
1500 Å	Gold	Frontkontakt	200 Å	Germanium
50 Å	Nickel		400 Å	Gold
n-InP Cap				
<b>Solarzelle</b>				
p-InP Substrat				
35 Å	Nickel		50 Å	Palladium
200 Å	Germanium	Rückkontakt	400 Å	Zink
2000 Å	Gold		2000 Å	Palladium

### 3.4.2 Messungen am Sonnensimulator

Für die Messungen der Solarzellenkennndaten ( $\eta$ ,  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  und FF) unter einem reproduzierbaren Spektrum wurde ein Sonnensimulator vom Typ WACOM WXS 140S-Super verwendet. Aus der Mischung der Spektren einer Halogen- und einer Xenonlampe lieferte der Sonnensimulator unter Verwendung von geeigneten Filtern ein AM1.5g Spektrum (s. Kap. 2.4). Die Leistungsdichte war auf  $1000 \text{ W/m}^2$  normiert. Die vollständig prozessierten Solarzellen wurden mit der Rückseite auf ein Kupferplättchen gelegt, das somit direkt mit dem Rückkontakt verbunden war. Die Kontaktierung mit dem Kupferplättchen und mit den Frontkontakten erfolgte mit Nadelkontakten. Eine I-U-Kennlinie (Messung des Stroms in Abhängigkeit der Spannung) wurde computergesteuert in wenigen Sekunden aufgenommen. Daraus wurden unter Angabe der aktiven Zellenfläche Wirkungsgrad, Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom, Füllfaktor und die Leistung am Arbeitspunkt (*Maximum-Power-Point*) berechnet. Im rechten Teil von Abbildung 3.15 sind I-U-Kennlinien zweier Solarzellen und die daraus ermittelten Kenngrößen dargestellt.

Für spezielle Messungen wurde ein Sonnenspektrum benötigt, das nur unterhalb der Bandlücke von GaAs (1,41 eV) eine von null verschiedene Intensität lieferte. Anders ausgedrückt sollte die Intensität für alle Wellenlängen  $\lambda < 880 \text{ nm}$  null sein und für  $\lambda > 880 \text{ nm}$  die normale Intensitätsverteilung des AM1.5g Spektrums erhalten bleiben. Realisiert wurde dies durch die Verwendung des optischen Filters RG850 der Firma SCHOTT AG, der Licht mit einer Wellenlänge  $\lambda < 850 \text{ nm}$  voll-

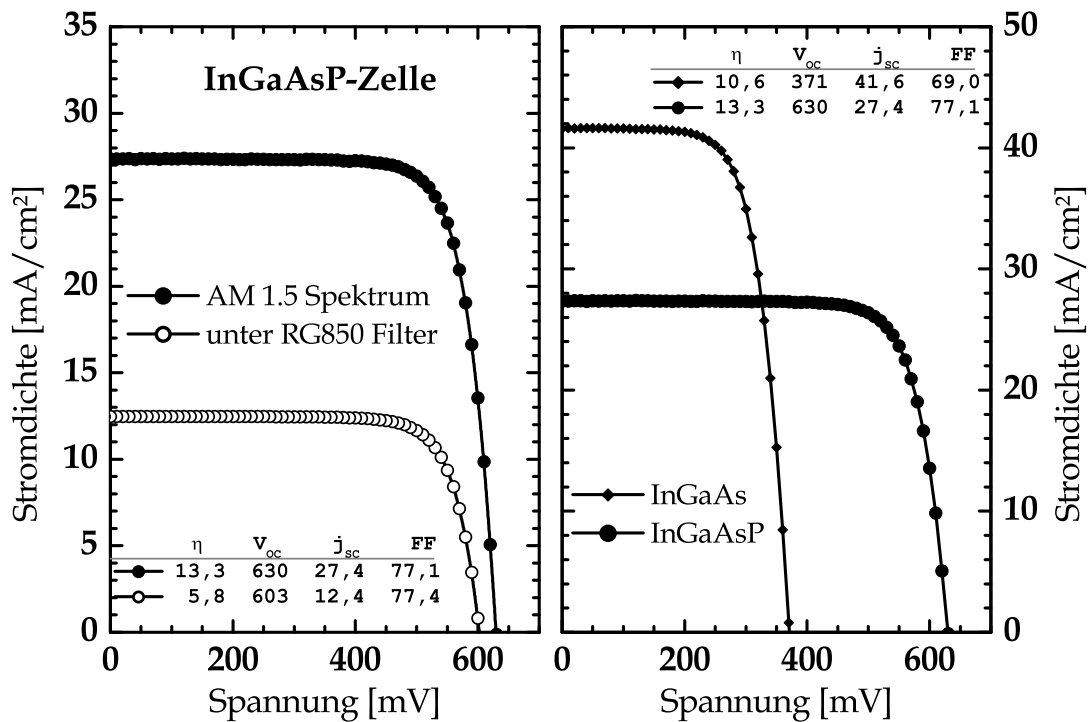


Abbildung 3.15: I-U-Kennlinien von Solarzellen - links: InGaAsP-Zelle mit und ohne Filter gemessen - rechts: Vergleich zwischen InGaAs-Zelle und InGaAsP-Zelle.

ständig absorbierte. Für Wellenlängen größer als 850 nm wurde das Licht nur zu etwa 90% transmittiert, so dass das auf die Solarzelle treffende Spektrum gegenüber dem des Sonnensimulators in diesem Wellenlängenbereich geschwächt war. Es stellte sich durch Vergleichsmessungen, die am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) gemacht wurden, heraus, dass die Intensität des hier simulierten AM1.5g Spektrums insbesondere im Infrarot-Bereich etwas zu hoch war und sie durch die Verwendung des Filters etwas korrigiert wurde. Der Filter, deren Fläche deutlich größer als die der Solarzellen war, wurde für die Messungen etwa 5 cm über der Solarzelle positioniert. Abbildung 3.15 zeigt auf der linken Seite I-U-Kennlinien einer InGaAsP-Solarzelle unter dem vollen AM1.5-Spektrum und unter dem gefilterten Spektrum. Welchen Einfluss der RG850-Filter tatsächlich auf die Zelle hatte, ist bei der Messung der Quanteneffizienz im rechten Teil der Abbildung 3.16 zu sehen.



### 3.4.3 Quanteneffizienzmessungen

Zur Charakterisierung der Solarzellen wurden außerdem Vermessungen der Quanteneffizienzen durchgeführt. Die Quanteneffizienz gibt das Verhältnis von Anzahl der eingestrahnten Photonen einer bestimmten Wellenlänge zur Anzahl der dadurch erzeugten Elektron-Loch-Paare an. Dazu wird die spektrale Empfindlichkeit  $S(\lambda)$  aus der Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}(\lambda)$  der Solarzelle und der eingestrahnten Energiedichte  $E(\lambda)$  wellenlängenabhängig vermessen:

$$S(\lambda) = \frac{|j_{sc}(\lambda)|}{E(\lambda)} \quad (3.28)$$

Bezogen auf die Energie eines Photons ( $h\nu$ ) und die Ladung eines Elektrons ( $e$ ) ergibt sich daraus die Quanteneffizienz  $QE$ :

$$QE(\lambda) = \frac{|j_{sc}(\lambda)|}{E(\lambda)} \cdot \frac{h\nu}{e} = \frac{hc}{e\lambda} \cdot S(\lambda) \quad (3.29)$$

Im Detail unterscheidet man noch zwischen externer (EQE) und interner Quanteneffizienz (IQE). Die EQE beinhaltet die Verluste, die durch Reflexion an der Oberfläche und durch Transmission durch die Zelle entstehen. Somit kann anhand der EQE beispielsweise die Wirkung einer aufgetragenen Antireflexschicht beurteilt werden. Bei den hier betrachteten III-V-Solarzellen dominieren die Reflexionsverluste klar gegenüber den Transmissionsverlusten und man kann durch eine Reflektivitätsmessung ( $R(\lambda)$ ) an der entsprechenden Solarzelle die IQE aus der gemessenen EQE berechnen:

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (3.30)$$

Abbildung 3.16 zeigt links die EQE, die Reflektivität und die daraus errechnete IQE einer InGaAsP Solarzelle mit einer Bandlücke von 1,03 eV ( $\hat{=}$  1203 nm), die ebenfalls aus der Messung der QE bestimmt wurde. Die große Diskrepanz zwischen IQE und EQE über den gesamten Wellenlängenbereich kann durch Reflexionsverluste aufgrund des Fehlens einer Antireflexschicht erklärt werden. Die gemessene Reflektivität der Zelle liegt zwischen 30 und 50%. Anhand der IQE kann beispielsweise über die Qualität des Materials und der Grenzflächen geurteilt werden. Kurzwelliges Licht besitzt eine kleinere Eindringtiefe als langwelliges. So kann eine niedrige IQE im kurzwelligen Bereich mit einer verstärkten Rekombination der Ladungsträger im oberflächennahen Bereich der Zelle (z.B. am p/n-Übergang oder in der Fenster-Schicht) assoziiert werden. Umgekehrt kann aus einer niedrigen IQE im Bereich großer Wellenlängen auf eine verstärkte Rekombination in tieferen Bereichen

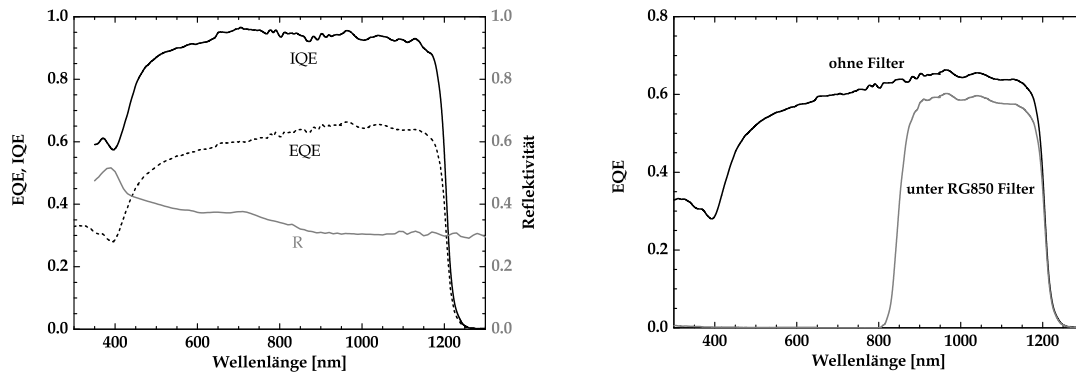


Abbildung 3.16: links: Externe Quanteneffizienz einer InGaAsP-Solarzelle mit einer Bandlücke von 1,03 eV, ihre Reflektivität und die daraus bestimmte interne QE. rechts: Vergleich der EQE der selben Zelle, mit und ohne RG850 Filter gemessen.

geschlossen werden (z.B. an der Grenzflächen zwischen Substrat und Pufferschicht). Eine schlechte IQE über den gesamten absorbierten Wellenlängenbereich deutet allgemein auf eine erhöhte Rekombinationsrate in allen Bereichen der Zelle und somit auf eine schlechte Kristallqualität hin.

Zur Messung der QE wurde aus dem Spektrum einer Xenonlampe (300...650 nm) oder einer Halogenlampe (650...1800 nm) unter Verwendung eines Monochromators (Bentham TM300V) das Licht der gewünschten Wellenlänge separiert und auf die Zelle gestrahlt. Die Kontaktierung der Zelle erfolgte wie beim Sonnensimulator mit Nadelkontakten. Die Wellenlänge des Lichtes wurde computergestützt variiert und der Kurzschlussstrom der Zelle zugleich gemessen. Um festzustellen, wie die Solarzelle unter dem am Sonnensimulator benutzten RG850 Filter arbeitet, ist in Abbildung 3.16 rechts eine EQE-Messung der InGaAsP-Zelle unter dem Filter dargestellt. Die EQE für  $\lambda < 850$  nm war wie beabsichtigt null. Oberhalb dieser Wellenlänge erreichte die EQE nur 90% der ohne Filter gemessenen Werte, was durch Absorption und Reflexion in und am Filter bedingt war.

## 3.5 MOCVD Wachstum von III-V-Halbleitern auf InP(100)

### 3.5.1 Standardeinstellungen

Das Wachstum der III-V-Halbleiterschichten erfolgte ausschließlich auf InP(100)-Substraten. Diese waren entweder p-dotiert (mit Zink), n-dotiert (mit Schwefel)

oder semi-isolierend (mit Eisen dotiert). Die 2-Zoll-Wafer wurden in acht Stücke geschnitten. Auf dem benutzten Molybdän-Probenträger wurde jeweils ein solches Stück mit zwei Klammern befestigt. Bei der hier verwendeten kommerziellen AIX200 MOCVD-Anlage (AIXTRON AG) wurde die herkömmliche Glovebox durch ein MOCVD-nach-UHV-Transfersystem ersetzt [51]. Das Einschleusen des Probenträgers mit dem InP-Substrat erfolgte über die Interimkammer des Transfersystems (s. Kap. 3.1). Die Reaktorkammer der MOCVD-Anlage wurde anschließend auf 50 mbar abgepumpt. Zur Deoxidierung des InP-Substrats wurde dieses mittels IR-Lampen auf 600°C erhitzt. Da die inkongruente Verdampfungstemperatur für InP 385°C beträgt (der Partialdruck für Phosphor steigt oberhalb ca. 385°C gegenüber dem von Indium überproportional an), wurde ab 360°C die Oberfläche mit TBP stabilisiert, um eine Verarmung an Phosphor zu verhindern. Es wurde immer so lange deoxidiert bis das für InP(100) charakteristische RA-Spektrum stabil war (s. Abb. 3.5). Typischerweise dauerte dies 5 bis 8 Minuten bei einer Probentemperatur von 600°C. Um für jeden Wachstumsprozess die gleichen Ausgangsbedingungen zu schaffen, wurde dann eine 150 nm dicke InP-Schicht als Puffer gewachsen. Erst danach begann das Wachstum der zu untersuchenden Schichten bzw. Schichtstrukturen.

Während des Wachstums wurden folgende Parameter immer konstant eingestellt:

- Druck in der Reaktorkammer:  $p_{Reaktor}=50$  mbar
- Totaler Gasfluss durch den Reaktor:  $Q_{total}=5500$  sccm
- Verhältnis der Gasflüsse der Metallorganika-Leitung und der Hydrid-Leitung:  
 $Q_{MO}/Q_{Hyd} = 4 : 1$
- Gesamtfluss ( $Q_{source} + Q_{push}$ ) aus einer Quelle:  $Q_{gesamt}=500$  sccm

Das Verhältnis der Partialdrücke aller am Wachstum beteiligten Precursoren für fünfwertige Elemente zu allen beteiligten Precursoren für dreiwertige Elemente wird als V/III-Verhältnis bezeichnet. In der Regel lag dies für Wachstumstemperaturen um 600°C bei Werten von 14 bis 30. Der Partialdruck eines Precursors in der Reaktorkammer ist nach Gleichung 3.1 von seinem Dampfdruck, also von seiner Temperatur, dem Bubblerdruck und seinem Quell-Fluss ( $Q_{source}$ ) abhängig. Bubbler Temperatur und -druck waren während des gesamten Wachstums konstant, so dass der Partialdruck der Precursoren durch den Quell-Fluss präzise variiert werden konnte. Für die Gitteranpassung von ternären und quaternären Materialien

zu InP(100) ist u.a. das Verhältnis der Partialdrücke entscheidend. Beispielsweise bestimmt bei InGaAs das In/Ga-Verhältnis („III/III-Verhältnis“) die Gitterkonstante. Dabei ist das Verhältnis der Partialdrücke im Reaktorbereich in der Regel nicht gleichbedeutend mit dem prozentualen Verhältnis der entsprechenden materialkonstituierenden Elemente im Kristall. Gründe dafür sind u.a. unterschiedliche Zersetzungstemperaturen und verschiedene Effizienzen beim Einbau ins Kristallgitter. Um z.B. für InGaAs bei 600°C die zu InP(100) gitterangepasste Zusammensetzung  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  zu erhalten, musste das In/Ga-Verhältnis im Reaktor 57,5:42,5 betragen. Viel größere Diskrepanzen zwischen dem Verhältnis im Reaktor und dem stöchiometrischen Verhältnis im Kristall gab es bei den fünfwertigen Komponenten. Für die gewünschte Zusammensetzung  $\text{In}_{0,78}\text{Ga}_{0,22}\text{As}_{0,45}\text{P}_{0,55}$ , die in der Tandemso-larzelle eingesetzt wurde (s. Kap. 4.1), ist ein In/Ga-Verhältnis von 86:14 und ein As/P-Verhältnis von 4:96 im MOCVD-Reaktorbereich nötig. Das V/III-Verhältnis war hier nur von geringer Bedeutung in Bezug auf die Materialkomposition und lag im Bereich von 20. Beim ternären Mischkristall GaAsSb konnte die Gitteranpassung

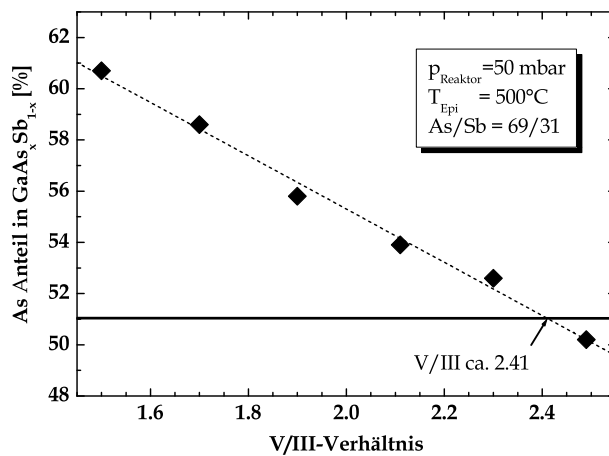


Abbildung 3.17: Aus XRD-Messungen bestimmter Arsenanteil in GaAsSb in Abhängigkeit des V/III-Verhältnisses beim Wachstum - Die zu InP(100) gitterangepasste Zusammensetzung betrug  $\text{GaAs}_{0,51}\text{Sb}_{0,49}$ .

bei konstantem As/Sb-Verhältnis über die Variation des V/III-Verhältnisses erreicht werden. Bei den in Abbildung 3.17 dargestellten Ergebnissen von XRD-Messungen an GaAsSb-Schichten wurde das V/III-Verhältnis variiert und das As/Sb-Verhältnis betrug konstant 69:31. Die Gitteranpassung zu InP wurde für die Zusammensetzung  $\text{GaAs}_{0,51}\text{Sb}_{0,49}$  erreicht. Bei einer Wachstumstemperatur von 500°C musste dafür das V/III-Verhältnis 2,4 betragen.

### 3.5.2 Dotierung von InP, InGaAs, InGaAsP und GaAsSb

Für das Wachstum einer Solarzelle aus III-V-Halbleitern ist neben der Gitteranpassung aller zu wachsenden Schichten auch ihre geeignete Dotierung von Bedeutung. In einer Solarzelle werden n- und p-dotierte Schichten verschieden hoher Dotierungen benötigt. Für die n-Dotierung wurde Silizium als Dotand verwendet. Bauen sich die vierwertigen Si-Atome auf den Gitterplätzen der dreiwertigen Elemente ein, so wirken sie als Donatoren. Für alle in dieser Arbeit präparierten III-V-Halbleiter konnte Si als n-Dotand eingesetzt werden. Eine p-Dotierung kann sowohl mit Zink als auch mit Kohlenstoff erreicht werden. Die zweiwertigen Zinkatome werden auf den Gitterplätzen der dreiwertigen Elemente eingebaut, so dass sie als Akzeptoren wirken. Die vierwertigen Kohlenstoffatome dagegen setzen sich auf die Gitterplätze der fünfwertigen Atome und sind somit ebenfalls Akzeptoren. Bei hohen Wachstum-

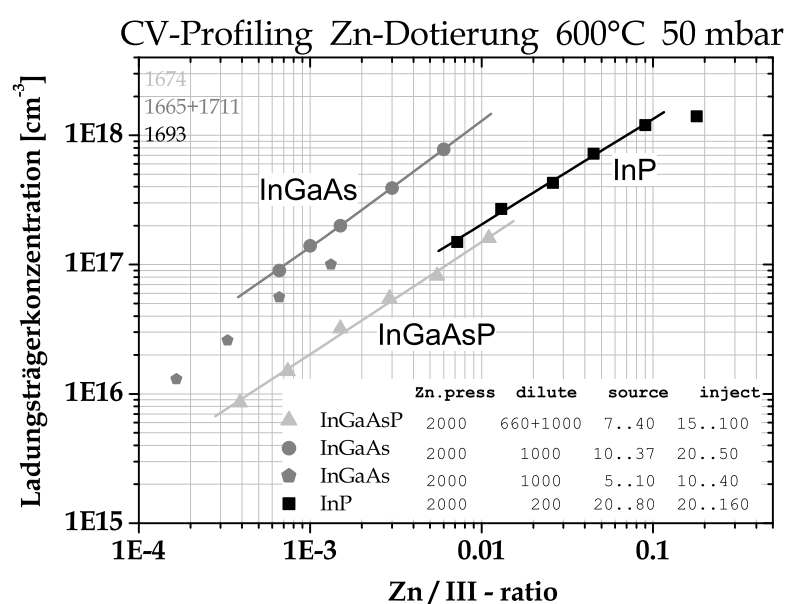


Abbildung 3.18: Erreichte p-Dotierungen verschiedener III-V-Halbleiter, gemessen mit C-V-Profilmessungen.

stemperaturen ( $\geq 700^\circ\text{C}$ ) erfolgt der Kohlenstoffeinbau jedoch zunehmend gleichverteilt auf Gruppe-III und Gruppe-V Gitterplätze und wirkt somit nicht mehr als Akzeptor. Bei der Zink- und Siliziumdotierung ist die Höhe der Dotierung vom Verhältnis Zink bzw. Silizium zur Summe aller beteiligten III-er Komponenten abhängig

(Zn/III- bzw. Si/III-Verhältnis). Bei InP, InGaAs und InGaAsP wurde ausschließlich Zink in Form von DEZn zur p-Dotierung verwendet. Der Einsatz von CBr<sub>4</sub> für die Kohlenstoffdotierung erfolgte nur bei GaAsSb, da CBr<sub>4</sub> mit TMIn bereits bei Raumtemperatur unerwünscht reagiert.

Abbildung 3.18 zeigt die erreichten p-Dotierungen von InP, InGaAs und InGaAsP in Abhängigkeit des Zn/III-Verhältnisses, gemessen mit C-V-Profilung (wie in Abb. 3.13 links). Die Schichten wurden bei 600°C und 50 mbar Reaktordruck gewachsen. Das V/III-Verhältnis betrug 14 bis 20. Bei InP war bereits eine Sättigung der Dotierung bei einem Partialdruckverhältnis von Zn/In > 0,1 zu erkennen. Die p-Dotierung von InP mit Zink war somit nur bis etwa  $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  möglich. Bei einer niedrigeren Wachstumstemperatur konnte diese noch auf  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  gesteigert werden. Die p-Dotierung von GaAsSb konnte bei einer Wachstumstemperatur von 500°C mit dem Einsatz von CBr<sub>4</sub> im Bereich von  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bis  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  eingestellt werden (s. auch [26]). Für die n-Dotierung wurde ausschließlich Silizium verwendet. Die erreichten n-Dotierungen sind in Abbildung 3.19 dargestellt.

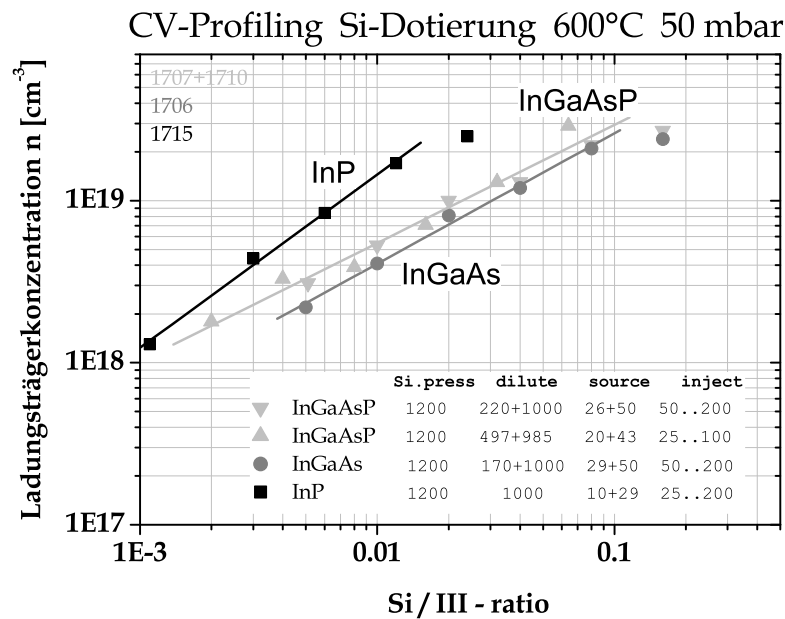


Abbildung 3.19: Erreichte n-Dotierungen verschiedener III-V-Halbleiter, gemessen mit C-V-Profilmessungen.

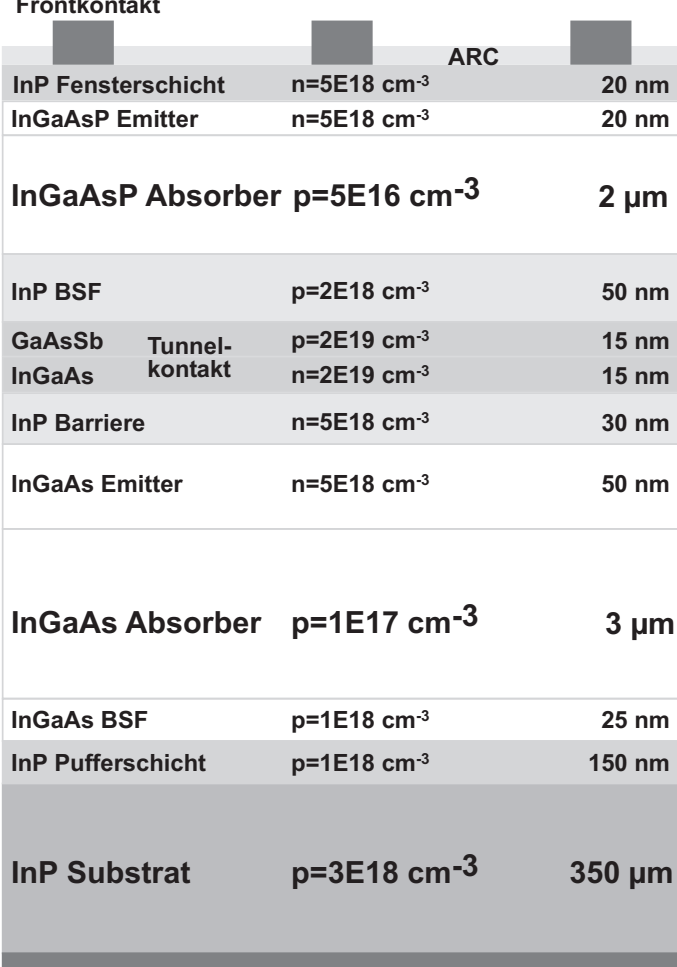
# Kapitel 4

## Tandemsolarzelle mit einem InGaAs/GaAsSb-Tunnelkontakt

### 4.1 Aufbau der InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzelle

Die in dieser Arbeit entwickelte InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzelle ist als Teil einer Stapelsolarzelle (*Multi-junction*-Solarzelle) mit mehr als drei Teilzellen neu konzipiert worden. Sie stellt innerhalb einer solchen *Multi-junction*-Solarzelle den Teil dar, der die Teilzellen mit kleinen Bandlückenenergien beinhaltet. Sie wird deshalb als „unteres Tandem“ bezeichnet. Die kleinste Bandlücke im „oberen Tandem“ beträgt durch die Verwendung von GaAs 1,4 eV. Die Kombination der Bandlücken für das untere Tandem muss also auf ein durch GaAs gefiltertes Sonnenspektrum abgestimmt sein. Theoretische Berechnungen ergaben zwei Bandlückenkombinationen, für welche die Effizienz dieses unteren Tandems ein Maximum annimmt [76]. Das absolute Maximum wird für die Kombination 0,51/0,96 eV erzielt. Ein zweites Effizienzmaximum, welches nur geringfügig unter dem absoluten liegt, erhält man für die Kombination 0,7/1,0 eV. Aus der Einschränkung auf Materialien, die zu InP gitterangepasst sind, folgt, dass als kleinste Bandlücke nur 0,73 eV ( $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  und  $\text{GaAs}_{0,51}\text{Sb}_{0,49}$ ) zur Verfügung steht. Die theoretisch höchste Effizienz des unteren Tandems, bei dem die kleinere Bandlücke 0,73 eV beträgt, wird für eine Bandlücke von 1,03 eV für die obere Zelle (Topzelle) erreicht. Die Berechnungen von *Bett et al.* wurden für ein GaAs-gefiltertes 500-fach konzentriertes AM1.5d Spektrum gemacht [76]. Die erforderliche Bandlücke von 1,03 eV kann mit den quaternären Materialien  $\text{In}_{0,78}\text{Ga}_{0,22}\text{As}_{0,49}\text{P}_{0,51}$  und  $\text{In}_{0,53}\text{Al}_{0,18}\text{Ga}_{0,29}\text{As}$  gitterangepasst zu InP realisiert werden.

Aufgrund früherer Untersuchungen [77] fiel die Wahl der Materialien auf InGaAs für die Bottomzelle und InGaAsP für die Topzelle. Die Serienverschaltung



Frontkontakt		
InP Fensterschicht	$n=5E18 \text{ cm}^{-3}$	20 nm
InGaAsP Emitter	$n=5E18 \text{ cm}^{-3}$	20 nm
InGaAsP Absorber $p=5E16 \text{ cm}^{-3}$		2 $\mu\text{m}$
InP BSF	$p=2E18 \text{ cm}^{-3}$	50 nm
GaAsSb Tunnelkontakt	$p=2E19 \text{ cm}^{-3}$	15 nm
InGaAs	$n=2E19 \text{ cm}^{-3}$	15 nm
InP Barriere	$n=5E18 \text{ cm}^{-3}$	30 nm
InGaAs Emitter	$n=5E18 \text{ cm}^{-3}$	50 nm
InGaAs Absorber $p=1E17 \text{ cm}^{-3}$		3 $\mu\text{m}$
InGaAs BSF	$p=1E18 \text{ cm}^{-3}$	25 nm
InP Pufferschicht	$p=1E18 \text{ cm}^{-3}$	150 nm
InP Substrat	$p=3E18 \text{ cm}^{-3}$	350 $\mu\text{m}$
Rückkontakt		

Abbildung 4.1: Schichtstruktur der InGaAs/InGaAsP-Tandemzelle

beider Zellen erfolgte mit einer Tunneldiode, die, wie in Abschnitt 4.1.2 noch evaluiert wird, aus n-InGaAs und p-GaAsSb bestand. Abbildung 4.1 zeigt die komplette Schichtstruktur der InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzelle. Auf dem deoxidierten InP-Substrat wurde eine 150 nm dicke Pufferschicht aus InP gewachsen, um für das Wachstum jeder Zelle reproduzierbare Ausgangsbedingungen zu gewährleisten. Die p-Dotierung der Pufferschicht lag mit  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  etwas unter der des Substrats, da mit Zink als Dotand bei  $600^\circ\text{C}$  keine höhere p-Dotierung in InP erreicht werden konnte. Als Rückstreufeld (*back surface field* - BSF) der InGaAs-Zelle wurde eine mit  $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dotierte InGaAs-Schicht gewachsen. Für die darauf folgende Absorberschicht wurde eine Dicke von  $3 \mu\text{m}$  gewählt, da bei den Einzelzellen aus



InGaAs Degradationen für geringere Absorberdicken festgestellt wurden (s. Kap. 4.1.1). Auf die mit  $n = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dotierte Emitterschicht aus InGaAs folgte eine ebenso hoch dotierte InP-Schicht. Die Banddiskontinuität zwischen n-InGaAs und n-InP erfolgt fast ausschließlich im Valenzband, so dass die InP-Schicht hier als Barriere für Valenzband-Löcher aus der angrenzenden InGaAs-Emitterschicht fungierte (vgl. Abb. 4.7, rechts). Auf die InP-Barriere-Schicht folgte der Tunnelkontakt aus n-InGaAs und p-GaAsSb. Beide Seiten waren mit  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dotiert, was für eine ESAKI-Diode eine relativ geringe Dotierung darstellt. Wegen der in Abschnitt 4.1.2 diskutierten Eigenschaften dieser Tunnelodiode war eine höhere Dotierung bisher nicht nötig, könnte aber beim Betrieb der Tandemzelle unter konzentriertem Sonnenlicht erforderlich werden. Als BSF für die InGaAsP-Zelle wurde eine p-InP-Schicht eingesetzt. Elektronen aus dem Leitungsband der InGaAsP-Zelle werden hier am Leitungsband-Offset zwischen dem p-InP und dem p-InGaAsP zurückreflektiert. Über die Variation der Absorberdicke der InGaAsP-Zelle kann die erforderliche Stromanpassung realisiert werden. In Abbildung 4.1 ist die Dicke mit  $2 \mu\text{m}$  angegeben - die genaue Einstellung dieser Schichtdicke wird im Abschnitt 4.4 im Detail diskutiert. Auf den Emitter der Topzelle folgte die n-InP Fensterschicht. Auf ihr wurden die Frontkontakte und die Antireflexschicht(en) (ARC) aufgetragen.

Für alle n-dotierten Schichten wurde Silizium als Dotand verwendet. Bis auf GaAsSb waren alle p-leitenden Schichten mit Zink dotiert. Für GaAsSb wurde Kohlenstoff für die p-Dotierung verwendet, da insbesondere für hohe Dotierungen die C-Dotierung gegenüber der Zn-Dotierung vorteilhafter ist [78,79,26]. Das Wachstum der Tandemzelle erfolgte bei einem MOCVD-Reaktordruck von 50 mbar und einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$ . Lediglich die GaAsSb-Schicht wurde bei  $500^\circ\text{C}$  gewachsen, um eine ausreichend gute Materialqualität zu erzielen. Dies erfordert jedoch ein Abkühlen der Zelle vor dem GaAsSb-Wachstum und ein Aufheizen danach. Die Verfahrensweise und die sich daraus ergebenden Probleme samt Lösungswege werden im Abschnitt 4.3 erläutert. Zunächst werden jedoch die beiden Einzelzellen und der Tunnelkontakt genauer untersucht.

#### 4.1.1 Einzelzellen aus InGaAs und InGaAsP

Einzelzellen aus InGaAs und InGaAsP wurden in der Abteilung bereits durch H.-J. Schimper untersucht [77,80]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sie weiter verbessert und zusammen in einer Tandemsolarzelle kombiniert. Die Verbesserungen des Wirkungsgrades der Einzelzellen resultierten größtenteils aus einer exakteren Gitteranpassung der Materialien und einer präziseren Dotierung der jeweiligen Schichten. Am Aufbau, wie z.B. an der Dicke der Schichten, wurde nichts geändert, so dass die Zellstrukturen (Abb. 4.2) übernommen wurden. Das Wachstum erfolgte jeweils bei 600°C auf Zn-dotiertem InP(100). Die Wachstumsrate betrug 20 nm/min bei InGaAs und 23 nm/min bei InGaAsP. Die Kontakte der Solarzellen wurden, wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, mit photolithographischen Prozessen hergestellt. Auf einem Substratstück befanden sich im Mittel 8 bis 12 Zellen mit unterschiedlichem Kontaktdesign (vgl. Abb. 3.14). Die Zellfläche war mit 0,115 cm<sup>2</sup> jedoch konstant.

<b>Frontkontakt</b>			<b>Frontkontakt</b>		
InP Fensterschicht	$n=5E18 \text{ cm}^{-3}$	30 nm	InP Fensterschicht	$n=5E18 \text{ cm}^{-3}$	20 nm
InGaAs Emitter	$n=5E18 \text{ cm}^{-3}$	50 nm	InGaAsP Emitter	$n=5E18 \text{ cm}^{-3}$	20 nm
<b>ARC</b>			<b>ARC</b>		
InGaAs Absorber	$p=1E17 \text{ cm}^{-3}$	3 $\mu\text{m}$	InGaAsP Absorber	$p=5E16 \text{ cm}^{-3}$	3,5 $\mu\text{m}$
InGaAs BSF	$p=1E18 \text{ cm}^{-3}$	25 nm	InGaAsP BSF	$p=1E18 \text{ cm}^{-3}$	25 nm
InP Pufferschicht	$p=1E18 \text{ cm}^{-3}$	150 nm	InP Pufferschicht	$p=1E18 \text{ cm}^{-3}$	150 nm
InP Substrat	$p=3E18 \text{ cm}^{-3}$	350 $\mu\text{m}$	InP Substrat	$p=3E18 \text{ cm}^{-3}$	350 $\mu\text{m}$
<b>Rückkontakt</b>			<b>Rückkontakt</b>		

Abbildung 4.2: Schichtstruktur der Einzelzellen aus InGaAs (links) und InGaAsP (rechts)

Im Hinblick auf die Stromanpassung in der Tandemzelle wurden zuerst die Absorberdicken der Einzelzellen variiert. Ziel war es dabei, festzustellen, ab welcher Dicke die Effizienzen der Zellen stagnierten, um später in der Tandemzelle die Absorberschichten nicht unnötig dick zu machen. In Abbildung 4.3 sind Wirkungsgrad,

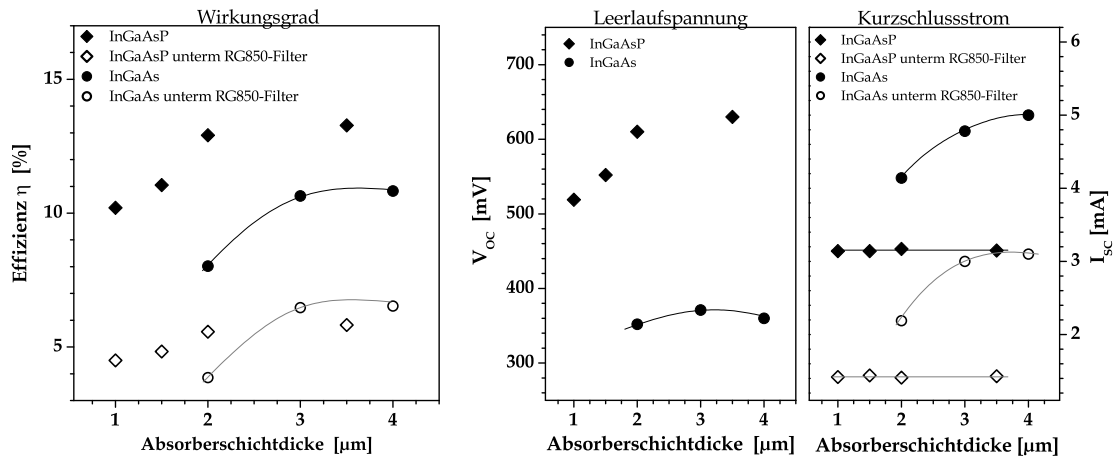


Abbildung 4.3:  $\eta$ ,  $V_{oc}$  und  $I_{sc}$  der Einzelzellen in Abhängigkeit von deren Absorberdicke: Gefüllte Symbole stellen Messungen unter AM1.5 dar, leere Symbole stehen für Messungen unter dem gefilterten AM1.5-Spektrum (Abschnitt 3.4.2). Die InGaAsP-Zellen besitzen eine Bandlücke von 1,03 eV.

Leerlaufspannung und der Kurzschlussstrom der Einzelzellen in Abhängigkeit von der Absorberdicke dargestellt. Die InGaAs-Zellen zeigten für Absorberschichtdicken von mehr als  $3 \mu\text{m}$  keine Verbesserung der Konversionseffizienz. Beim Kurzschlussstrom war zwar eine leichte Verbesserung zu beobachten, dagegen sank jedoch die Leerlaufspannung etwas. Für die Schichtdicke des InGaAs-Absorbers in der Tandemsolarzelle wurde demnach ein Wert von  $3 \mu\text{m}$  gewählt.

Im Vergleich dazu verhielten sich die InGaAsP-Zellen etwas anders. Bei ihnen war keine Abhängigkeit des Kurzschlussstromes von der Absorberschichtdicke im Bereich zwischen 1 und  $3,5 \mu\text{m}$  zu beobachten. Die Leerlaufspannung dagegen stieg bis etwa  $2,5 \mu\text{m}$  Absorberdicke an und stagnierte dann. Der resultierende Wirkungsgrad der InGaAsP-Zellen verhielt sich ähnlich.

In Abbildung 4.4 sind auf der linken Seite Messungen der externen Quanteneffizienz (EQE) von InGaAsP-Einzelsolarzellen mit unterschiedlich dicken Absorberschichten dargestellt. Dabei konnte beobachtet werden, dass mit steigender Schichtdicke des Absorbers die EQE im Wellenlängenbereich von 800 nm bis 1200 nm ansteigt. Dieser Zuwachs in der EQE deutete auf Verluste in der Solarzelle hin, die aufgrund der unvollständigen Absorption der einfallenden Solarstrahlung entstanden. Durch eine Absorberschichtdicke von  $3,5 \mu\text{m}$  konnten diese Verluste deutlich verringert werden. Weitere Verluste, die anhand von geringen Werten der EQE im

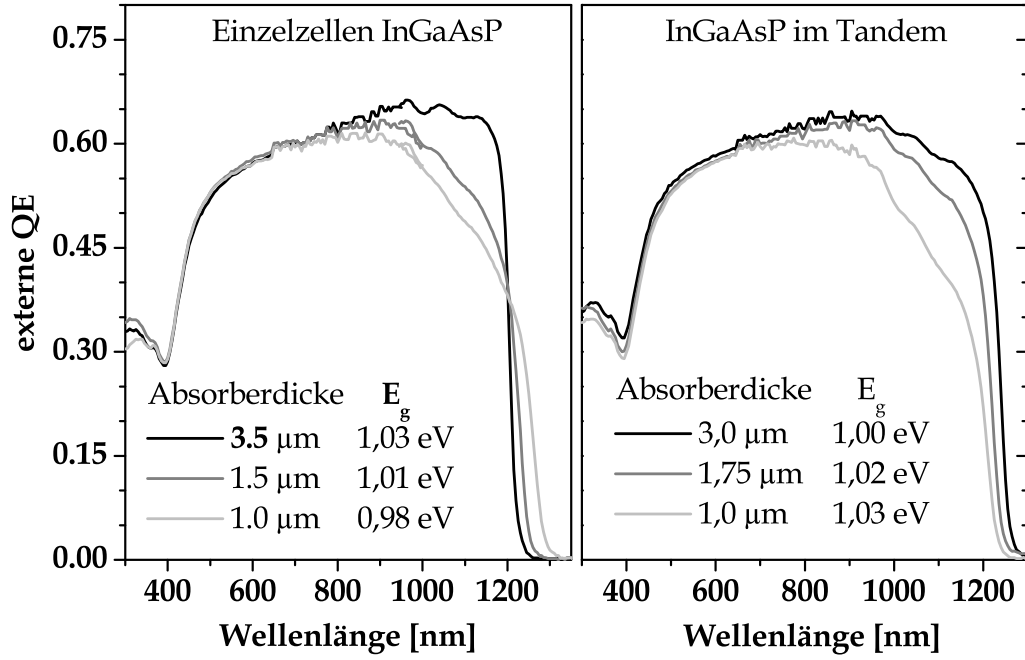


Abbildung 4.4: Externe Quanteneffizienz von InGaAsP-Zellen mit verschiedenen dicken Absorberschichten - links: Einzelzellen; rechts: Topzellen im Tandem

langwelligen Spektralbereich indiziert werden, können durch eine hohe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der Elektronen des Absorbers an der Grenzfläche Absorber/BSF entstehen. Für eine detailliertere Interpretation wurden die Messungen der EQE simuliert. Dazu wurde die Photostromdichte einer n/p-Solarzelle (n-dotierte Schicht ist dem Licht zugewandt) für jede Wellenlänge nach *S.M. Sze* [23] berechnet:

$$J(\lambda) = J_p(\lambda) + J_n(\lambda) + J_{dr}(\lambda) \quad (4.1)$$

Dabei ist  $J_p(\lambda)$  die Photostromdichte der Löcher in der n-dotierten Schicht am Ende der Raumladungszone.  $J_n(\lambda)$  ist analog dazu die Photostromdichte der Elektronen in der p-dotierten Schicht am Ende der Raumladungszone. Der innerhalb der Raumladungszone generierte Photostrom wird durch  $J_{dr}(\lambda)$  repräsentiert. Die zum Teil umfangreichen Formeln für die Berechnung von  $J_p(\lambda)$ ,  $J_n(\lambda)$  und  $J_{dr}(\lambda)$  und die verwendeten Parameter sind im Anhang A.3 zu finden. Um die simulierten Kurven den gemessenen Daten der EQE möglichst gut anzupassen, musste für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der Elektronen in der Absorberschicht

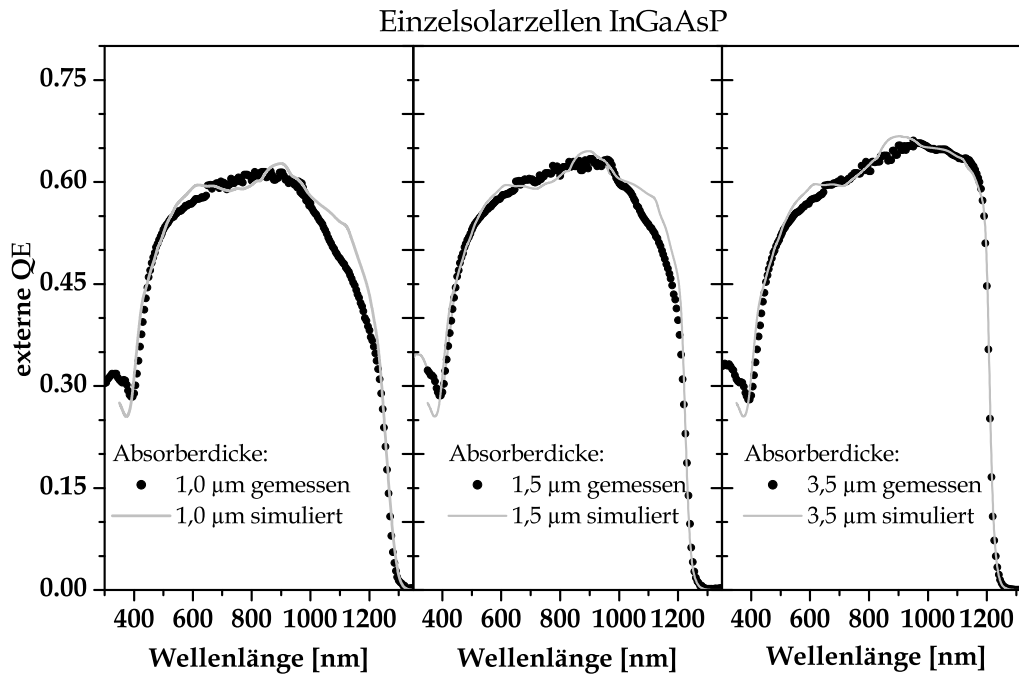


Abbildung 4.5: Vergleich der simulierten mit den gemessenen externen Quanteneffizienzen von InGaAsP-Solarzellen mit verschieden dicken Absorberschichten

ein sehr hoher Wert von  $3 \times 10^7 \text{ cm/s}$  angenommen werden. Selbst mit dieser hohen Rekombinationsrate an der Absorber/BSF-Grenzfläche konnten die niedrigen gemessenen Werte der EQE im langwelligen Spektralbereich nicht exakt simuliert werden. Deswegen konnte vermutet werden, dass die Materialqualität der ersten 200 bis 300 nm der InGaAsP-Absorberschicht schlechter als in den restlichen Bereichen war und deswegen dort eine hohe Rekombinationsrate vorlag. Mit steigender Absorberschichtdicke wurden mehr Photonen in den oberen Schichten und somit weiter entfernt vom Rückstreufeld absorbiert. Deswegen nahm der Einfluss der hohen Rekombinationsrate an der Grenzfläche zwischen dem Rückstreufeld und der Absorberschicht ab, so dass bei einer Absorberschichtdicke von  $3,5 \mu\text{m}$  anhand der EQE im Wellenlängenbereich von 800 nm bis 1200 nm signifikant weniger Verluste zu beobachten waren.

Bei den Einzelzellen aus InGaAsP war anhand der EQE zu beobachten, dass deren Bandlücke mit zunehmender Absorberschichtdicke etwas anstieg (Abb. 4.4 links).

Die Ursache dafür lag darin, dass es Ablagerungen von Precursoren und deren Resten auf dem Suszeptor und an den Innenwänden der MOCVD-Reaktorkammer gab. Die Menge des zum Wachstum angebotenen TBP war viel größer als die des TBAs (96:4), obwohl das stöchiometrische Verhältnis im Kristall etwa gleich groß sein sollte ( $\text{In}_{0,78}\text{Ga}_{0,22}\text{As}_{0,49}\text{P}_{0,51}$ ). Das Verhältnis der Ablagerungen an den Linerwänden war wegen der höheren Effizienz beim Einbau des Arsens ins Kristallgitter größer als das angebotene Verhältnis von 96:4. Weil durch Abdampfen dieser Ablagerungen ein Hintergrundpartialdruck entstand, der mit zunehmender Wachstumsdauer immer P-reicher wurde, stieg in der MOCVD-Reaktorkammer das angebotene Verhältnis von Phosphor zu Arsen zunehmend an. In den Kristall wurde somit mehr Phosphor eingebaut, wodurch die Bandlücke stieg (vgl. Abb. A.1).

Die InGaAsP-Zellen innerhalb der Tandemsolarzellen zeigten den entgegengesetzten Effekt. Ihre Bandlückenenergie verringerte sich mit steigender Absorberdicke (Abb. 4.4, rechts). Der Grund dafür war wiederum der Hintergrundpartialdruck, hier jedoch war offenbar das In/Ga-Verhältnis ausschlaggebend. Durch die zuvor gewachsene  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ -Zelle war das In/Ga-Verhältnis der Precursorablagerungen und somit auch im Hintergrundpartialdruck kleiner als es für das InGaAsP-Wachstum erforderlich war, so dass zu Beginn des Wachstums der Galliumanteil im Kristall größer war und damit auch die Bandlücke im Vergleich zu den dünneren Einzelzellen. Ein signifikanter Effekt durch die Änderung des As/P-Verhältnisses während des Wachstums war hier nicht zu beobachten, da wahrscheinlich durch das Wachstum der InGaAs-Zelle genügend viele TBAs-Precursorreste abgelagert wurden. Ein ausreichender Überschuss an Phosphor, der wie bei den Einzelzellen zu einer Vergrößerung der Bandlücke führte, konnte sich somit nicht ausbilden.

Durch Reflexion des einfallenden Lichtes an der Oberseite der Solarzelle entstanden erhebliche Verluste. Je nach Wellenlänge des einfallenden Lichtes wurden 30% bis 50% reflektiert (Abb. 3.16, links). Diese Reflexionsverluste spiegelten sich in den Messungen der externen QE besonders im kurzwelligen Bereich wider. Durch eine wellenlängenabhängige Messung der Reflektivität der Zelloberfläche konnte über Gleichung 3.30 die interne QE bestimmt werden. Sie war somit von Reflexionsverlusten bereinigt und gab Aufschluss über die Materialqualität. Im rechten Teil von Abbildung 3.16 ist die IQE einer InGaAsP-Zelle zu sehen. Werte von über 90% im Bereich von 600 bis 1200 nm deuteten auf eine sehr gute Materialqualität und Kristallinität hin.

Durch das Aufbringen einer Antireflexschicht (ARC) konnten Reflexionsverluste

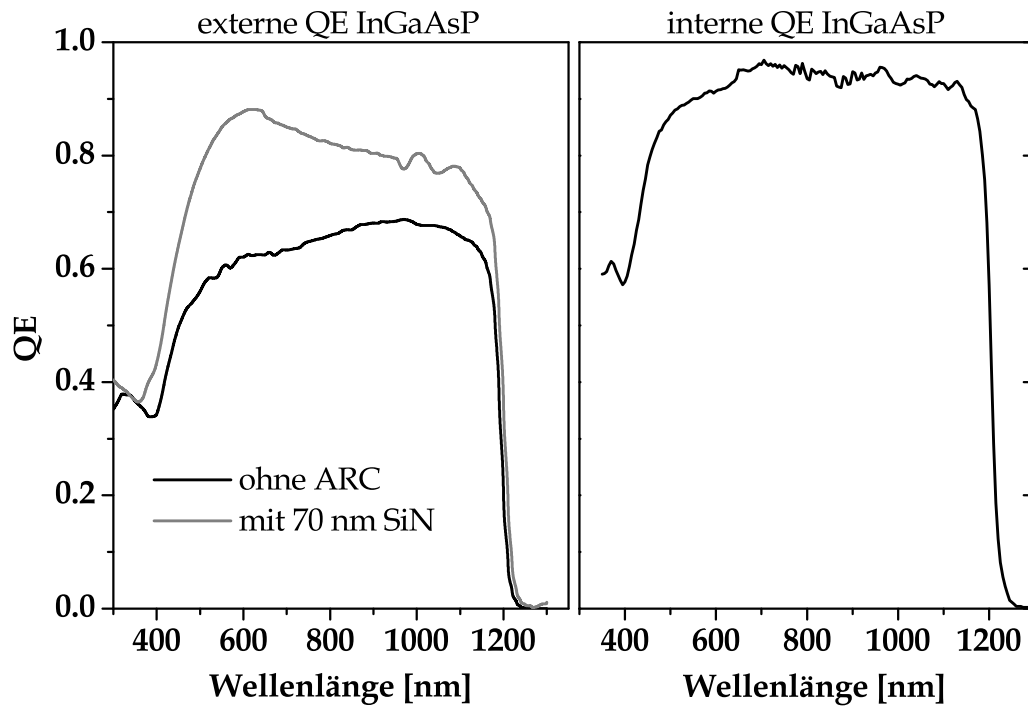


Abbildung 4.6: links: EQE einer InGaAsP-Solarzelle mit und ohne ARC - rechts: IQE einer InGaAsP-Solarzelle ohne ARC

verringert werden, was in der EQE zu beobachten war. Abbildung 4.6 zeigt auf der linken Seite die EQE einer InGaAsP-Zelle mit und ohne ARC. Als ARC wurde SiN verwendet, dessen Brechungsindex über das Verhältnis von Silizium zu Stickstoff variiert werden konnte. Der ideale Brechungsindex für eine Antireflexschicht ergibt sich aus den Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  der beiden Materialien, aus denen die zu entspiegelnde Grenzfläche besteht [81]:

$$n_{ARC} = \sqrt{n_1 n_2} \quad (4.2)$$

Mit  $n_1 \approx 1$  (Luft) und  $n_2 = n_{InP} \approx 3,4$  ergab sich  $n_{ARC} = 1,84$ . Destruktive Interferenz und somit verminderte Reflexion wird dann in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda_{opt}$  bei einer Dicke  $d_{ARC}$  der Antireflexschicht von

$$d_{ARC} = \frac{\lambda_{opt}}{4n_{ARC}} \quad (4.3)$$

erreicht. Für die Einzelzellen wurde die SiN-Beschichtung auf  $\lambda_{opt}=550$  nm optimiert, da das Sonnenspektrum dort die höchste Intensität besitzt. Da die Tandemsolarzellen für den Spektralbereich mit Wellenlängen von  $\lambda > 880$  nm ( $E_{g,GaAs}$ ) entwickelt wurden, würde bei ihnen die Antireflexbeschichtung auf eine Wellenlänge größer als 880 nm optimiert werden. Die Dicke der SiN-Beschichtung ergab sich für die Einzelzellen zu  $d_{ARC}=75$  nm. In den EQE-Messungen der InGaAsP-Zelle von Abb. 4.6 (links) war der größte Zuwachs von bis zu 25% (absolut) bei der EQE für Wellenlängen um 600 nm nach der Beschichtung zu erkennen. Abgesehen davon konnte die EQE über den gesamten Wellenlängenbereich gesteigert werden. Der Wirkungsgrad der Einzelzellen stieg durch die Beschichtung der Oberfläche mit SiN um 30% bis 40%, relativ zur Effizienz ohne ARC. Dabei konnte hauptsächlich der Kurzschlussstrom (um ca. 30%) gesteigert werden, leichte Zuwächse in der Leerlaufspannung (ca. 5%) waren ebenso zu verzeichnen.

#### 4.1.2 Der Tunnelkontakt aus n-InGaAs und p-GaAsSb

Da die hier erarbeitete Tandemsolarzelle aus III-V-Halbleitern gitterangepasst auf InP gewachsen wurde, mussten die Materialien des benötigten Tunnelkontakts natürlich ebenfalls gitterangepasst sein. Zur Konzeption des Tunnelkontaktes kamen folgende III-V-Verbindungen in Frage:  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ ,  $\text{GaAs}_{0,51}\text{Sb}_{0,49}$ , InGaAsP, InP und  $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$ . Der Bandverlauf im Bereich des Tunnelkontaktes wurde mit der Software SimWindows 1.5.0 [24] simuliert. In Tabelle 4.1 sind die simulierten Tunneldistanzen der möglichen Materialkombinationen aufgelistet. Dafür wurde sowohl für das n-dotierte als auch für das p-dotierte Material eine Dotierung von  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  angenommen. Die kürzeste Tunneldistanz ergibt sich demnach für ei-

Tabelle 4.1: Es sind die simulierten Tunneldistanzen (gemäß Abb. 4.7 in nm) der möglichen Kombinationen von III-V-Halbleitern für den Tunnelkontakt aufgelistet. Für InGaAsP wurde die gitterangepasste Zusammensetzung mit einer Bandlücke von  $E_g = 1.03 \text{ eV}$  gewählt.

$n = 2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	$p = 2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$				
	GaAsSb	InGaAs	InGaAsP	InP	InAlAs
GaAsSb	8,0	10,3	11,5	12,5	12,5
InGaAs	<b>4,5</b>	7,6	8,9	10,0	10,0
InGaAsP	5,1	8,1	9,4	10,5	10,5
InP	6,3	9,1	10,1	11,1	11,1
InAlAs	7,9	11,5	10,6	11,8	12,2



ne n-InGaAs/p-GaAsSb Tunnelodiode. In Abbildung 4.7a sind die Bandverläufe für die drei Kombinationen InGaAs/GaAsSb, InGaAs/InGaAs und InP/InP dargestellt. Eine Vergrößerung der Tunneldistanz  $d_T$  von 4,5 nm (InGaAs/GaAsSb) auf 7,6 nm (InGaAs/InGaAs) führt wegen der exponentiellen Abhängigkeit  $j_T \propto \exp(-d_T)$  zu einer Verringerung der Tunnelwahrscheinlichkeit  $j_T$  um 95%.

Zur Vermeidung von Absorptionsverlusten in den hochdotierten Tunnelschichten wäre es besser, Materialien zu verwenden, die eine höhere Bandlücke als die untere Teilzelle besitzen. Da die untere Zelle aus InGaAs ( $E_g = 0.73 \text{ eV}$ ) besteht, kämen nur noch InGaAsP, InP und InAlAs in Betracht. Die kleinste Tunneldistanz aller Kombinationen dieser Materialien würde eine InGaAsP/InGaAsP Tunnelodiode mit 9,4 nm aufweisen (Tabelle 4.1). Gegenüber InGaAs/GaAsSb hätte diese Anordnung jedoch eine um 99,99% verringerte Tunnelwahrscheinlichkeit und wäre deswegen für Solarzellen unter konzentriertem Sonnenlicht wenig geeignet.

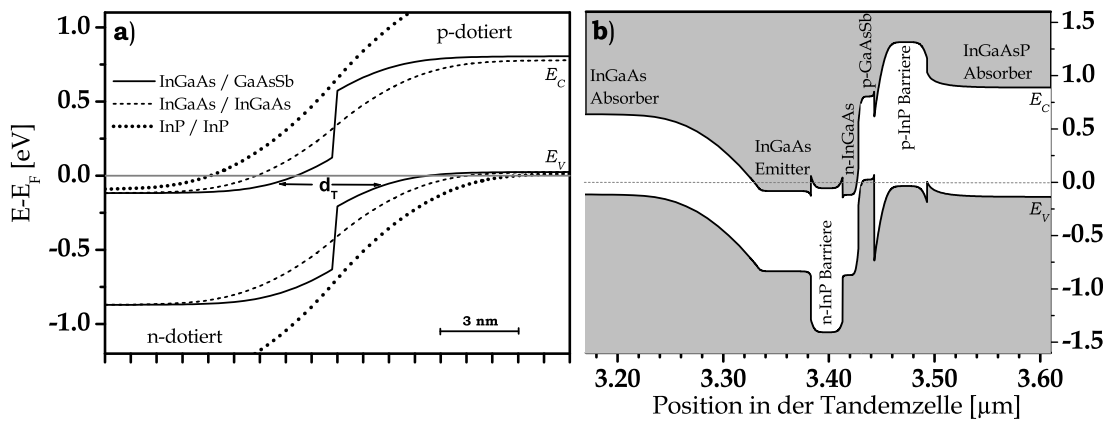


Abbildung 4.7: (a) Simulation des Bandschemas der Tunnelodiode für die drei Materialkombinationen InGaAs/GaAsSb, InGaAs/InGaAs und InP/InP - (b) Simulierte Bandverläufe im InGaAs/InGaAsP-Tandem für den Bereich zwischen den Teilzellen: Die InGaAs/GaAsSb Tunnelodiode ist in zwei InP-Barriere-Schichten eingebettet.

Tunnelioden mit einer p-GaAsSb Schicht wurden erstmalig von *Zolper et al.* 1994 vorgestellt [82]. Sie erreichten bei ihren MBE gewachsenen Dioden Peak-Stromdichten von  $j_{peak} = 9,1 \text{ kA/cm}^2$  für die zu InP(100) gitterangepasste Komposition aus n-InGaAs/p-GaAsSb. Mehrfachsolarzellen erreichen bei guter Stromanpassung Kurzschlussstromdichten von etwa  $15 \text{ mA/cm}^2$ . Unter 1000-facher Konzentration wären das dann  $15 \text{ A/cm}^2$ , so dass der Peak-Strom einer n-InGaAs/p-GaAsSb

ESAKI-Diode völlig ausreichend schien.

Am Tunnelkontakt gelangen die Elektronen aus dem Leitungsband der unteren Teilzelle in das Valenzband der oberen Teilzelle. Die Löcher im Valenzband der unteren Zelle sollen jedoch die Tunneldiode nicht passieren. Deswegen wurde zwischen der InGaAs-Zelle und der Tunneldiode eine sogenannte Barriere-Schicht aus n-dotiertem InP gewachsen. Die Diskontinuität im Bandverlauf zum InGaAs-Emitter der unteren Zelle liegt fast ausschließlich im Valenzband, so dass die Löcher an der InP-Barriere in die untere Zelle zurückgestreut werden. Analoges gilt für den Bereich oberhalb der Tunneldiode am Übergang zur InGaAsP-Zelle. Die Banddiskontinuität zwischen der an dieser Stelle eingesetzten p-InP-Barrierschicht und der p-InGaAsP-Absorberschicht liegt zum größten Teil im Leitungsband, so dass die Elektronen im Leitungsband der oberen Zelle in selbige zurückgestreut werden. Sie sollen die Tunneldiode nicht passieren, sondern in der oberen Zelle verbleiben und letztendlich zum Frontkontakt gelangen. Der komplette schematische Bandverlauf der Tandemzelle im Bereich der Tunneldiode ist in Abbildung 4.7b mit Hilfe von SimWindows 1.5.0 [24] simuliert.

Beim Wachstum der nur 15 nm dicken Schichten des Tunnelkontaktes war auf eine möglichst scharfe Grenzflächenpräparation zu achten. Wegen der Verwendung von unterschiedlichen Materialien sowohl für die p- und die n-Schicht als auch für die Barriere-Schichten, musste die Diffusion und Verschleppung der fünfwertigen Elemente während des Wachstums möglichst minimiert werden, da sie im Kristall mobiler im Vergleich zu den dreiwertigen Atomen sind. Die MOCVD-Präparation ist bei den folgenden zwei Grenzflächen besonders kritisch:

1. InGaAs/GaAsSb - Die Grenzfläche zwischen diesen Schichten der Tunneldiode sollte so scharf wie möglich sein.
2. GaAsSb/InP - Bei diesem Hetero-Übergang gab es keine gemeinsamen Elemente der beiden Schichten. Das MOCVD-Wachstum stellte deswegen eine besonders große Herausforderung dar. Insbesondere musste die bekannte Verschleppung des Antimons in die InP-Schicht [83] minimiert werden.

Für die Untersuchung der ersten Grenzfläche wurden zunächst MOCVD-präparierte InGaAs-Oberflächen hinsichtlich ihrer Morphologie, elektronischen Struktur, Terminierung und Oberflächenrekonstruktion betrachtet, was im folgenden Abschnitt 4.2 behandelt wird.

## 4.2 MOCVD-präparierte InGaAs-Oberflächen

### 4.2.1 Oberflächenrekonstruktionen von InGaAs

Im Gegensatz zu den binären Verbindungshalbleitern InAs und GaAs sind die Oberflächenrekonstruktionen von InGaAs in der Literatur bisher wenig charakterisiert. Dies gilt insbesondere für MOCVD-präparierte InGaAs-Oberflächen, deren Rekonstruktion und chemische Zusammensetzung sich von Oberflächen, die im UHV mit MBE (Molekularstrahlepitaxie) präpariert wurden, unterscheiden kann [84]. Deswegen wurden zuerst verschiedenartig MOCVD-präparierte InGaAs(100)-Oberflächen mit RAS, LEED, UPS und XPS untersucht. Dafür wurde eine 200 nm dicke Si-dotierte  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ -Schicht auf InP(100) bei 600°C gewachsen. Die Dotierung betrug  $n = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , wie sie auch im Tunnelkontakt vorhanden ist. Nach Beendigung des Wachstums wurde die Probe unter As-Stabilisierung auf 300°C abgekühlt. Es folgte eine Temperaturrampe bei der die Probe von 300°C auf 700°C mit 1,5 K/min bei 50 mbar unter reinem Wasserstoff im MOCVD-Reaktor erhitzt wurde. Das Ergebnis der kontinuierlichen *in-situ* RAS-Messung ist in Abbildung 4.8 als sogenannter Colorplot dargestellt. Im Colorplot sind die gemessenen RAS Signale als Farbe (4,7 = rot, -5,0 = blau) in Abhängigkeit der Temperatur (Abszisse) und der verwendeten Photonenenergie (Ordinate) dargestellt. Zu Beginn der Temperaturrampe bei 300°C war die InGaAs-Oberfläche am Arsen-reichsten. Mit steigender Temperatur desorbierte Arsen von der Oberfläche, welche dann zunehmend an Arsen verarmte. Bei etwa 390°C und 500°C führte der anhaltende Arsenverlust jeweils zu einer drastischen Änderung des RA Spektrums, die, wie später durch LEED-Bilder gezeigt wird, durch die Änderung der atomaren Ordnung an der Oberfläche hervorgerufen wurde, d.h die Oberflächenrekonstruktion änderte sich bei den entsprechenden Temperaturen. Die As-reichste Oberfläche zeigte im LEED-Bild eine  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion (LEED-Bild in Abb. 4.9a). Für MBE-präpariertes InGaAs wurde diese Oberflächenrekonstruktion ebenfalls beobachtet [85, 86]. In Abb. 4.9a ist das RA Spektrum dieser Oberfläche, gemessen bei Raumtemperatur (RT), dargestellt. Es zeigte ein ausgeprägtes Minimum bei 1,9 eV, welches in der Literatur mit der Anwesenheit von In- oder Ga-Dimeren in Zusammenhang gebracht wurde [87, 88]. Außerdem waren zwei kleine RAS-Peaks bei 2,56 eV und 2,89 eV zu beobachten, die mit den durch *Muñoz et al.* experimentell ermittelten Interbandübergangsenergien  $E_1 = 2,57 \text{ eV}$  und  $E_1 + \Delta_1 = 2,82 \text{ eV}$  für  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  gut korrelierten [89]. Ein weiteres breiteres Maximum lag bei 4,0 eV.

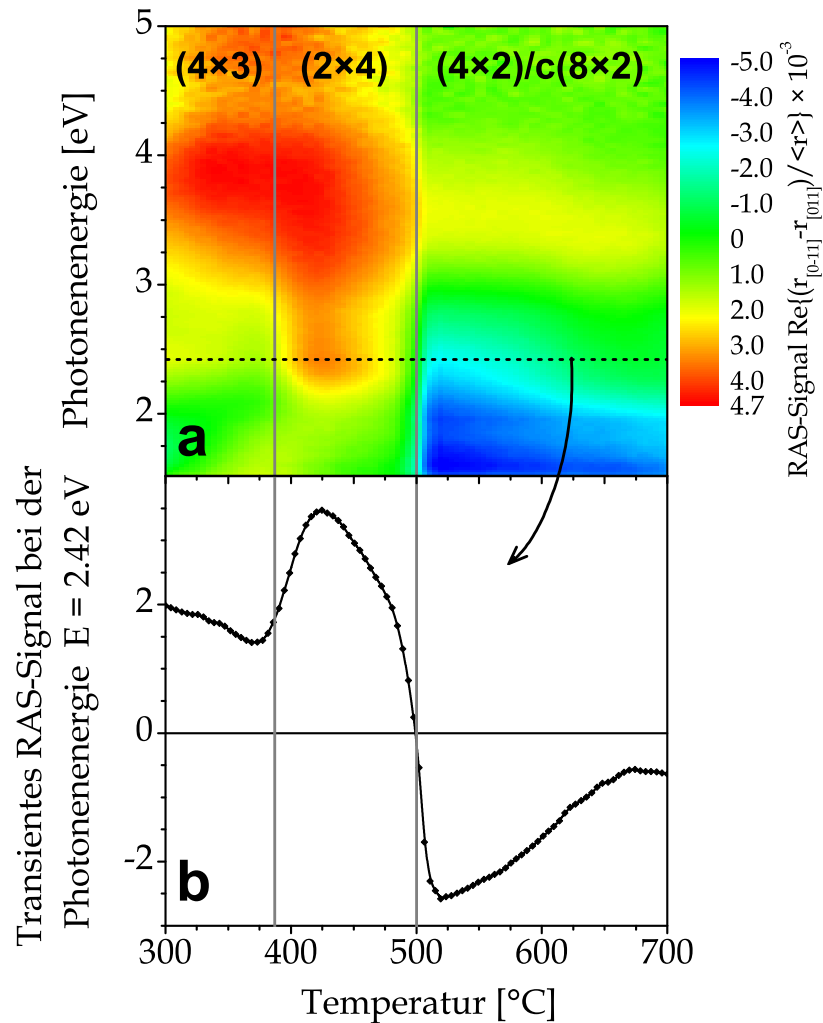


Abbildung 4.8: (a) Sogenannter *in-situ* RAS Colorplot einer  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}(100)$ -Oberfläche, gemessen während die Probentemperatur von 300°C auf 700°C mit 1,5 K/min erhöht wurde. Die beiden Änderungen der Oberflächenrekonstruktion und die damit verbundenen deutlichen Unterschiede im RA Spektrum bei den entsprechenden Temperaturen sind klar zu erkennen: 300 ... 390°C ( $4 \times 3$ ), 390 ... 500°C ( $2 \times 4$ ) and 500 ... 700°C ( $4 \times 2$ )/c( $8 \times 2$ ), wie im Text beschrieben. - (b) Transientes RAS Signal, gemessen während der Temperaturrampe bei einer Photonenergie von 2.42 eV (entspricht der gestrichelten Linie in Abb. 4.8a)

Die erste Änderung der Oberflächenrekonstruktion und damit verbunden auch die erste deutliche Veränderung im RA Spektrum war bei etwa 390°C zu beobachten (Abb. 4.8). Dies entspricht etwa der kritischen Sublimationstemperatur von InAs (387°C). Oberhalb dieser Temperatur verdampfen die As-Atome überproportional im Vergleich zu den In-Atomen von der Oberfläche. Das LEED-Bild (Abb. 4.9b) zeigte eine  $(2 \times 4)$ -Rekonstruktion der Oberfläche. In Abhängigkeit der Komposition sind in der Literatur verschiedene  $(2 \times 4)$ -Rekonstruktionen für InGaAs zu finden ( $\alpha 2$ ,  $\beta$ ,  $\beta 2$ ,  $\gamma$ ,  $\zeta$ ) [86, 90]. InAs(100) und GaAs(100) zeigten sowohl bei MBE- als auch bei MOCVD-gewachsenen Proben eine  $(2 \times 4)$ -rekonstruierte Oberfläche [91, 92, 88]. Das RA Spektrum der  $(2 \times 4)$ -rekonstruierten Oberfläche ist in Abbildung 4.9b zu sehen. Die beiden Peaks, die mit den  $E_1$  und  $E_1 + \Delta_1$  Interbandübergängen korrelieren, waren wieder zu erkennen. Das Minimum bei ca. 1,7 eV zeigte sich im Vergleich zur  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion verbreitert, weniger stark ausgeprägt und zu kleineren Energien verschoben. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, dass sich die Art der Gruppe-III-Dimere an der Oberfläche verändert oder sich deren Anzahl verringert hat. Das Maximum, welches im RA Spektrum der  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion bei 4,0 eV zu beobachten war, schien hier verschwunden oder in seiner Intensität geschwächt zu sein. Bei 4,4 eV war dagegen ein zuvor nicht erkennbarer schmalerer Peak zu sehen. In den RA Spektren der GaAs(100) und InAs(100)  $(2 \times 4)$ -rekonstruierten Oberfläche war dieser Peak ebenfalls präsent [88, 93, 87], wobei er für GaAs deutlicher ausgeprägt war. Seine Ursache ist jedoch noch nicht geklärt. Auch das Minimum bei 1,7 eV, welches dort sowohl für GaAs als auch für InAs gefunden wurde, ist bei GaAs stärker entwickelt. Eine zweite Änderung der Rekonstruktion der InGaAs-Oberfläche während der Temperaturrampe wurde durch ein deutlich verändertes RA Spektrum im Colorplot (Abb. 4.8) für Temperaturen oberhalb von 500°C indiziert. An dieser Stelle ordnete sich die Oberfläche in eine  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion, wie das LEED-Bild in Abb. 4.9c zeigte. Die InAs und GaAs  $(4 \times 2)$ -rekonstruierten Oberflächen sind bekannt und werden entsprechend als In- und Ga-reich bezeichnet. Für InGaAs wird die  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion im Folgenden als III-reiche Oberfläche bezeichnet und abkürzend einfach  $(4 \times 2)$ -rekonstruiert genannt. Das an dieser Oberfläche gemessene RA Spektrum ist ebenfalls in Abbildung 4.9c zu sehen. Es zeigte im Vergleich zu den beiden anderen InGaAs-Oberflächen ein stärker ausgeprägtes, jedoch klar verbreitertes Minimum im Bereich um 2,0 eV. Dieses Minimum wurde bereits bei den beiden anderen Oberflächen den Gruppe-III-Dimeren zugeordnet. Da das RAS Signal im Energiebereich dieses Minimums bei den drei hier

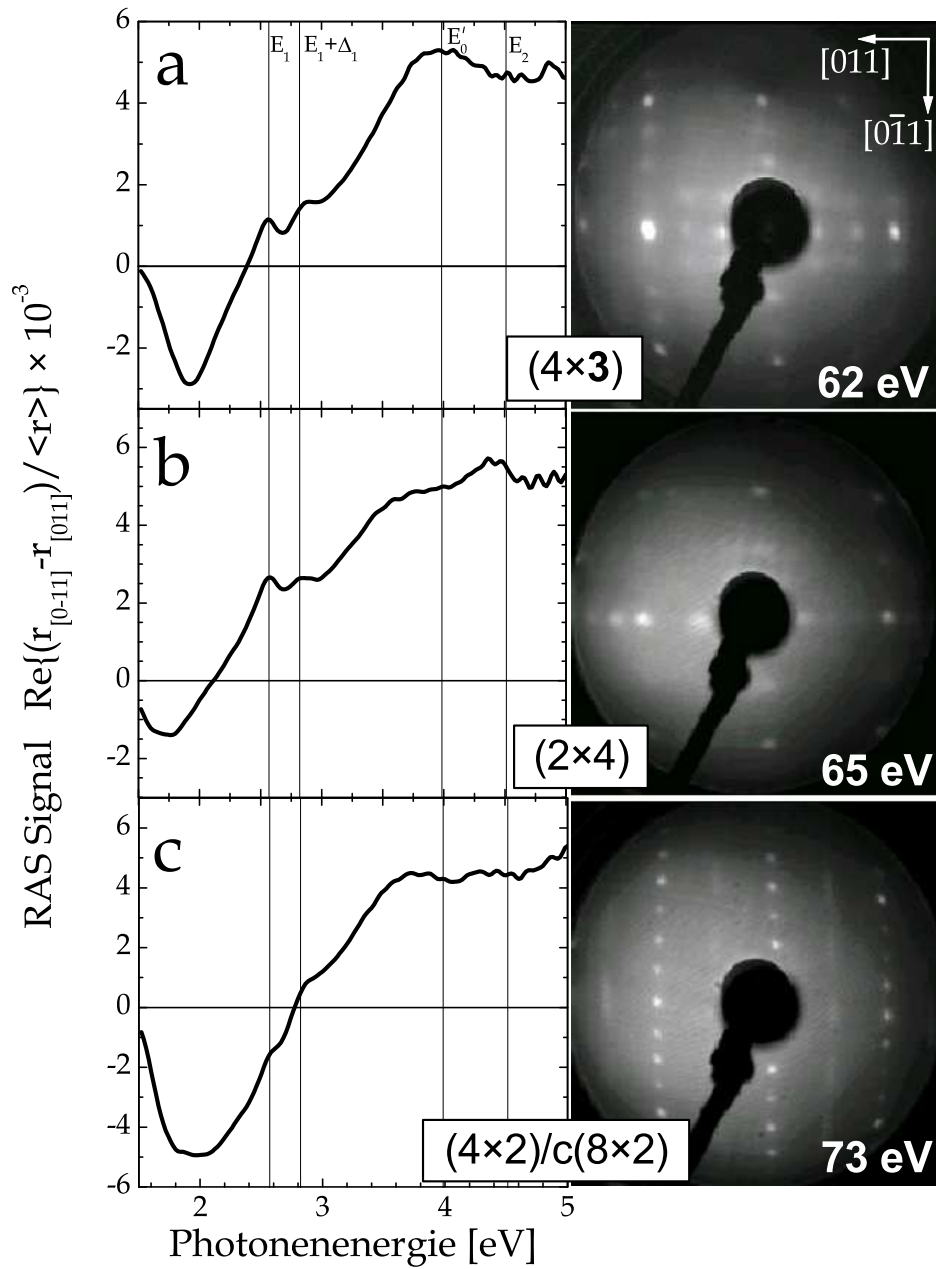


Abbildung 4.9: RA Spektren und LEED-Beugungsbilder der drei Oberflächenrekonstruktionen von InGaAs: (a)  $(4 \times 3)$ , (b)  $(2 \times 4)$ , (c)  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ . Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

beobachteten Oberflächenrekonstruktionen negativ und bei der III-reichen Oberfläche vom Betrag her am stärksten war, konnte man vermuten, dass sich hier eventuell mehr Gruppe-III-Dimere auf der Oberfläche befanden, aber die Anordnung bei allen drei Rekonstruktionen in derselben Richtung erfolgte. Bei der Betrachtung von atomaren Modellen der drei Rekonstruktionen musste man jedoch feststellen, dass bei der  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion die meisten und bei der  $(4 \times 2)$ -Rekonstruktion alle Dimere parallel zur  $[011]$ -Richtung angeordnet waren, bei der  $(2 \times 4)$  jedoch ausschließlich senkrecht dazu (vgl. Abb. 4.10-4.12 [86, 90, 19]).

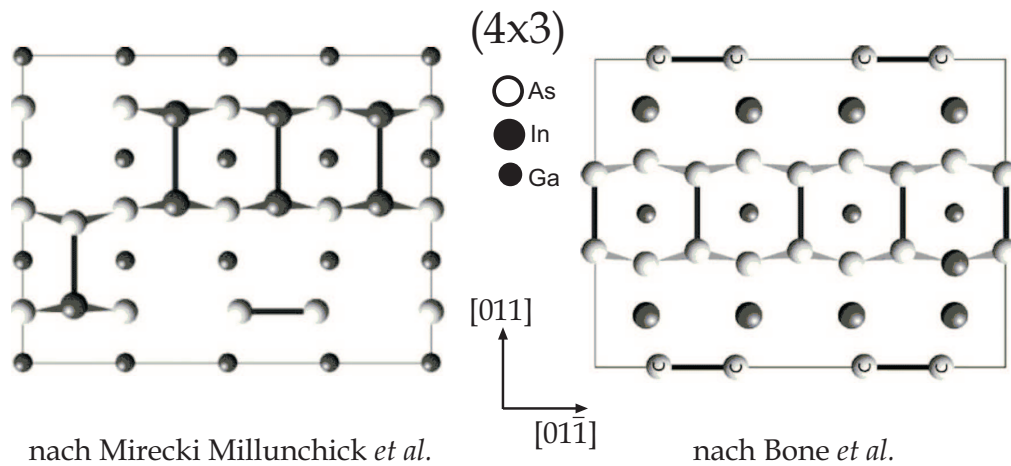
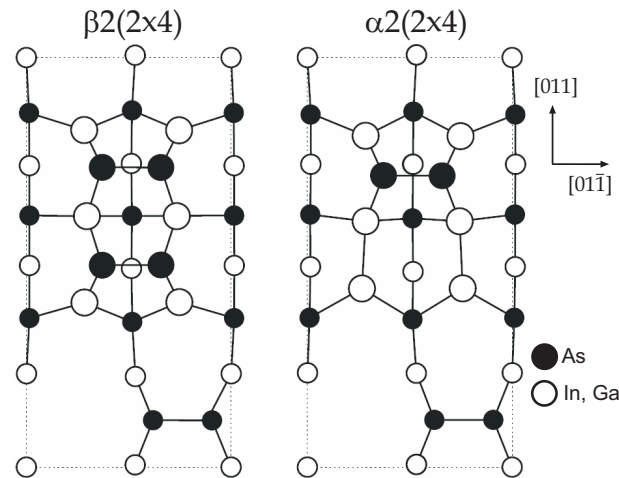


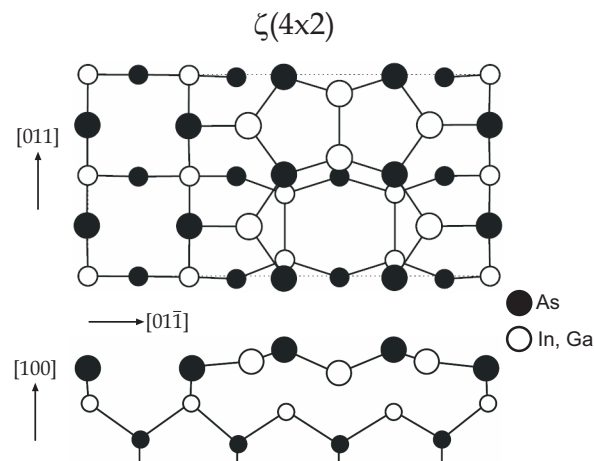
Abbildung 4.10: Atomare Modelle einer  $(4 \times 3)$ -rekonstruierten InGaAs-Oberfläche

Für die  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion werden in der Literatur derzeit zwei Vorschläge diskutiert, die in Abbildung 4.10 zu sehen sind. Nach Mirecki Millunchick *et al.* gibt es pro Flächeneinheit drei Gruppe-III-Dimere und ein Heterodimer, jeweils parallel zur  $[011]$ -Richtung in der obersten Atomlage und ein As-Dimer, senkrecht zur  $[011]$ -Richtung in der zweiten Lage [86]. Diese Oberfläche wird im Folgenden als M-M- $(4 \times 3)$  bezeichnet (nach Mirecki Millunchick *et al.*). Bone *et al.* plädieren für eine deutlich Arsen-reichere  $(4 \times 3)$ -Oberfläche (Abb. 4.10 rechts), bei der sich pro Flächeneinheit insgesamt sechs As-Dimere auf der Oberfläche befinden. In der obersten Atomlage sind dabei vier As-Dimere parallel und in der zweiten zwei As-Dimere senkrecht zur  $[011]$ -Richtung angeordnet [90]. Dieses Modell wird fortan mit B- $(4 \times 3)$  betitelt (nach Bone *et al.*).

Die  $(2 \times 4)$ -Rekonstruktion wird in der Literatur auch durch mehrere atomare Anordnungen beschrieben, die sich jedoch nur geringfügig unterscheiden. In Abbildung 4.11 sind mit der  $\alpha 2$ - und der  $\beta 2$ -Phase die für InAs, GaAs und InGaAs

Abbildung 4.11: Atomare Modelle einer  $(2 \times 4)$ -rekonstruierten InGaAs-Oberfläche

geläufigsten Modelle dargestellt [19]. Die  $(2 \times 4)$ -Rekonstruktion besitzt demnach ein ( $\alpha 2$ ) oder zwei As-Dimere ( $\beta 2$ ) in der obersten und ein As-Dimer in der zweiten Atomlage, alle senkrecht zur  $[011]$ -Richtung angeordnet. Es ist denkbar, dass die hier untersuchte InGaAs-Oberfläche während der Temperaturrampe beide Phasen durchlief, d.h. sowohl die  $\alpha 2$ - als auch die  $\beta 2$ -Phase. Ein Indiz dafür ist die Änderung des transienten RAS-Signals (siehe Abbildung 4.8.c) im Temperaturbereich zwischen  $390^\circ\text{C}$  und  $490^\circ\text{C}$ , in welchem die Oberfläche  $(2 \times 4)$ -rekonstruiert war.

Abbildung 4.12: Atomares Modell einer  $(4 \times 2)$ -rekonstruierten InGaAs-Oberfläche: Drauf- und Seitenansicht



Bei der  $(4 \times 2)$ -Oberfläche ist in der Literatur das atomare Modell der  $\zeta(4 \times 2)$ -Rekonstruktion für InAs, GaAs und InGaAs favorisiert [19] (Abb. 4.12). Demnach befindet sich nur ein Gruppe-III-Dimer parallel zur  $[011]$ -Richtung in der obersten Atomlage auf der Oberfläche.

Für detailliertere Untersuchungen der InGaAs-Oberfläche wurde jeweils eine 250 nm dicke Si-dotierte ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) InGaAs-Schicht gewachsen. Diese wurde dann unter As-Stabilisierung auf unter  $300^\circ\text{C}$  abgekühlt und danach auf  $300^\circ\text{C}$ ,  $370^\circ\text{C}$ ,  $420^\circ\text{C}$ ,  $515^\circ\text{C}$  beziehungsweise  $670^\circ\text{C}$  unter reinem Wasserstoff im MOCVD-Reaktor erhitzt. Anhand der *in-situ* RAS-Messung bei der festen Photonenenergie von 2,42 eV konnten somit analog zu Abbildung 4.8a) die entsprechenden Oberflächenrekonstruktionen reproduzierbar präpariert werden. Nach erneutem Abkühlen unter reinem Wasserstoff auf etwa  $330^\circ\text{C}$  wurden die Proben mit dem MOCVD-UHV-Transfersystem ins Ultrahochvakuum ( $p \leq 4 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ ) transferiert. In der mobilen UHV-Kammer konnten die Proben zu den entsprechenden Untersuchungsmethoden wie LEED, XPS, UPS und STM gebracht werden. Um zu kontrollieren,

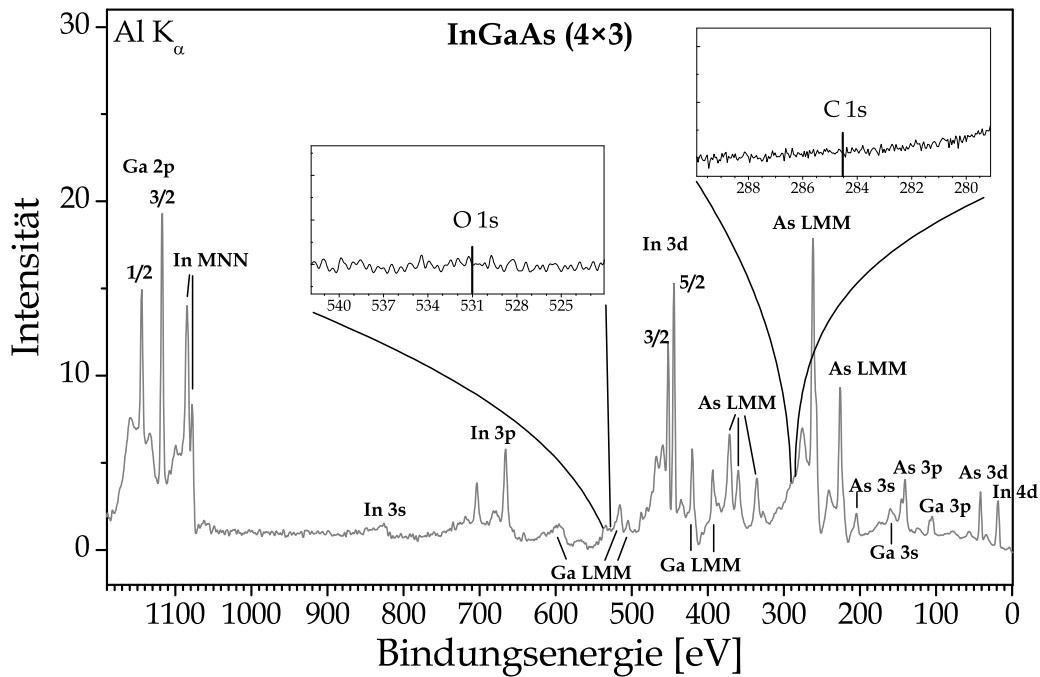


Abbildung 4.13: XP-Übersichtsspektrum von InGaAs: Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

ob dieser Transfer jedesmal ohne Verunreinigungen der Oberfläche erfolgte, wurden bei der XPS-Messung neben den üblichen Rumpfniveaus von In, Ga und As auch das C 1s und das O 1s Rumpfniveau gemessen. In Abbildung 4.13 ist ein XPS-Übersichtsspektrum der InGaAs ( $4 \times 3$ )-rekonstruierten Oberfläche dargestellt. Als Anregungsenergie wurde die Al  $K_\alpha$ -Linie (1486,6 eV) gewählt. Der Energiebereich des O 1s und C 1s Niveaus ist jeweils vergrößert dargestellt. In beiden Fällen liegt die Verunreinigung der Oberfläche mit Kohlenstoff und Sauerstoff unter der Nachweisgrenze.

Für die Messungen der In 3d, Ga 2p und As 3d Rumpfniveaus wurde wegen der geringeren Linienbreite gegenüber der Al  $K_\alpha$ - die Mg  $K_\alpha$ -Linie benutzt ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ). Zur Bestimmung des quantitativen Verhältnisses der Elemente In, Ga und As an der Oberfläche mittels XPS müsste der jeweilige Volumenanteil des XPS-Signals subtrahiert werden und das verbleibende Oberflächensignal mit den atomaren Sensitivitätsfaktoren (ASF) gewichtet werden. Zur Bestimmung dieser ist jedoch eine Referenzprobe nötig, von welcher der genaue Anteil von In, Ga und As bekannt ist. Da sich dies alles als experimentell schwierig erwies, wurden hier lediglich die gefitteten Peak-Flächen der unnormierten Spektren durch die von *Wagner et al.* [94] ermittelten ASF dividiert. In [94] wurde die Sensitivität des Fluor 1s Peaks als 1 festgesetzt. Demnach ergeben sich die in Tabelle 4.2 aufgelisteten ASF für In, Ga, As und Sb. Die so abgeschätzten In/Ga- und As/(In+Ga)-Verhältnisse der jeweiligen

Tabelle 4.2: Rumpfniveaus mit Bindungsenergie und atomaren Sensitivitätsfaktoren gemäß *Wagner et al.* [94]

Niveau	Bindungsenergie	ASF
In 3d <sub>5/2</sub>	444,5 eV	3,9
Ga 2p <sub>3/2</sub>	1117,5 eV	5,4
As 3d	41,5 eV	0,53
Sb 4d	32-33,0 eV	1,0

InGaAs-Oberflächen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die sich daraus ergebenden Trendlinien sind in Abbildung 4.14 rechts unten zu sehen. Demnach besitzt die ( $4 \times 3$ )-rekonstruierte Oberfläche, die ohne einen Heizschritt präpariert wurde, deutlich mehr Arsen als alle anderen Oberflächen. Der Wert des V/III-Verhältnisses von etwa 0.9 ist jedoch kleiner als erwartet, denn er sollte  $\geq 1$  sein. Dies ist wahrscheinlich auf die hier angewandte ungenaue Bestimmungsmethode zurückzuführen. Ein

Tabelle 4.3: Verhältnisse der In  $3d_{5/2}$ , Ga  $2p_{3/2}$  und As  $3d$  Rumpfniveaus (Peak-Flächen), gemessen bei Raumtemperatur mit  $h\nu=1253,6$  eV (Mg  $K_\alpha$ ), in Abhängigkeit der Rekonstruktion der InGaAs-Oberfläche.

Heiztemperatur	Oberfläche	Verhältnis In/Ga	Verhältnis As/(In+Ga)
300°C	$(4 \times 3)$	1.85	0.88
370°C	$(4 \times 3)$	0.89	0.62
420°C	$(2 \times 4)$	0.83	0.56
515°C	$(4 \times 2)/c(8 \times 2)$	0.89	0.54
670°C	$(4 \times 2)/c(8 \times 2)$	3.12	0.60

großer Teil des Fehlers lässt sich damit begründen, dass die für die Auswertung herangezogenen Rumpfniveaus unterschiedliche Bindungsenergien besitzen (Tab. 4.2). Die detektierten Elektronen haben somit verschiedene kinetische Energien und deswegen auch verschieden große mittlere inelastische freie Weglängen (vgl. Abb. 3.7). Demnach haben die Elektronen des Ga  $2p$ -Niveaus die geringste kinetische Energie. Daraus ergibt sich, dass Ga theoretisch nur aus den oberen zwei bis drei Monolagen detektiert wurde, während As aus den oberen 5-6 Monolagen zum XPS-Signal beitrug. Die in Abbildung 4.14 eingezeichneten Fehlerbalken beinhalten nur die Ungenauigkeiten, die beim Fitten der Peakflächen entstanden. Der Fehler für das In/Ga-Verhältnis betrug dabei nie mehr als 10% und der des V/III-Verhältnisses nie mehr als 15% des errechneten Wertes.

Bereits das Heizen der  $(4 \times 3)$ -Oberfläche auf 370°C ohne TBAs-Stabilisierung führte zu einem deutlichen Arsen-Verlust an der Oberfläche (V/III von 0,9 auf 0,6). Die  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion blieb dabei erhalten, war aber im LEED-Bild nur noch schwach erkennbar. Auch das In/Ga-Peakverhältnis sank auf die Hälfte ab. Das bedeutet, dass der relative In- und As-Anteil an der Oberfläche sank und der Ga-Anteil anstieg. Möglicherweise lag am Anfang (bei 300°C) die B- $(4 \times 3)$ -rekonstruierte Oberfläche vor und bei 370°C dann die M-M- $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion. Die Vermutung stützt sich darauf, dass ersteres Modell ein deutlich höheres V/III-Verhältnis an der Oberfläche aufweist.

Das Heizen auf 420°C führte gegenüber der bei 370°C präparierten Oberfläche nur zu einem geringen Verlust an As und In, der aber ausreichte, um die Oberflächenrekonstruktion in eine  $(2 \times 4)$ -Periodizität zu überführen. Die Modelle für die M-M- $(4 \times 3)$ -Oberfläche und die  $\beta 2(2 \times 4)$ -Oberfläche ergeben auch theoretisch nur eine

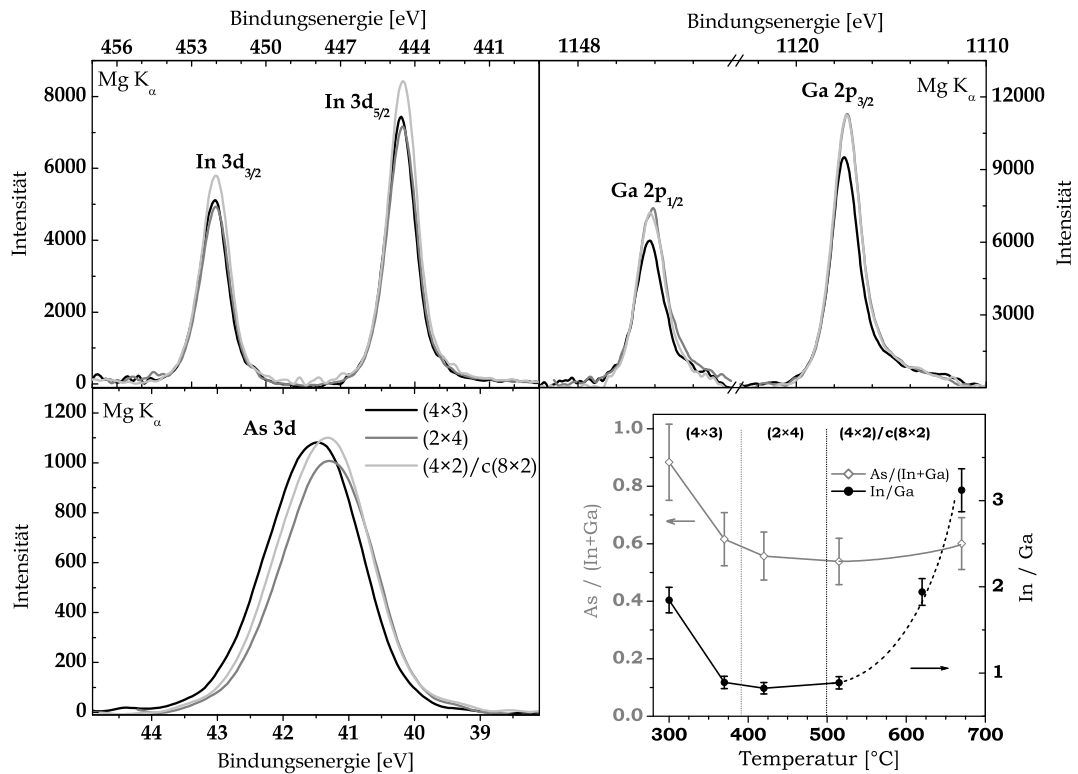


Abbildung 4.14: XP Spektren der In 3d, Ga 2p und As 3d Rumpfniveaus, gemessen an den drei InGaAs-Oberflächenrekonstruktionen  $(4 \times 3)$ ,  $(2 \times 4)$  und  $(4 \times 2)$ . Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

geringfügige Änderung des V/III-Verhältnisses an der Oberfläche. An den schwachen Reflexen im LEED-Bild in Abbildung 4.9.b war erkennbar, dass diese Oberfläche weniger atomar geordnete Bereiche als die beiden anderen Oberflächen aufwies.

Beim Heizen der InGaAs-Oberfläche auf 515°C änderte sich die Rekonstruktion in eine  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ -Symmetrie, obwohl das V/III-Peakverhältnis unverändert blieb. Es konnte ein leichter Anstieg des In/Ga-Verhältnisses verzeichnet werden, der aber im Bereich des Fehlers lag. Für noch höhere Präparationstemperaturen war keine weitere Änderung der Rekonstruktion zu beobachten. Das In/Ga-Peakverhältnis stieg jedoch mit der Temperatur rapide an und die Reflexe im LEED-Bild gewannen an Intensität. Der Ga 2p-Peak verschwand fast ganz aus dem XP-Spektrum. Daraus lässt sich schließen, dass Indium an der Oberfläche segregierte, was bereits vorher

beobachtet wurde [90]. Die  $(2 \times 4)$ - und die  $(4 \times 2)$ -rekonstruierten Oberflächen konnten durch einen leichten TBAs-Fluss über die Probenoberfläche wieder reversibel in eine  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion überführt werden. Bei Heiztemperaturen über  $700^\circ\text{C}$  ohne TBAs-Stabilisierung wurde die atomare Ordnung der InGaAs-Oberfläche so stark verändert, dass unter As-Stabilisierung die  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion nicht mehr erreicht werden konnte. Dies wurde anhand von RA-Spektren beobachtet.

Anhand von *in-situ* RAS Messungen blieb noch zu klären, wie schnell die As-reiche  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion bei  $500^\circ\text{C}$  und bei  $600^\circ\text{C}$  in die  $(4 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche übergeht, wenn der TBAs-Fluss abgeschaltet wird. Dazu wurde nach dem Wachstum einer bei  $600^\circ\text{C}$  gewachsenen 200 nm dicken InGaAs-Schicht der TBAs-Fluss abgeschaltet, so dass die Oberfläche bei  $500^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  unter reinem Wasserstoff belassen wurde. Für die Messung des RAS-Signals bei  $500^\circ\text{C}$  wurde die Oberfläche beim Abkühlen mit Arsen stabilisiert, so dass die  $(4 \times 3)$ -rekonstruierte Oberfläche bis dahin erhalten blieb. Das *in-situ* gemessene transiente RAS-Signal bei der Photonenenergie von 2,42 eV (Abb. 4.15) zeigte bei  $500^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  zeitlich den gleichen Verlauf wie er in Abbildung 4.8 in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen ist. Mit den Ergebnissen der LEED und XPS-Messungen aus Abschnitt 4.2.1 ist in Abbildung 4.15 jeweils der Übergang von der  $(4 \times 3)$ -Oberfläche über die  $(2 \times 4)$ -Rekonstruktion zur  $(4 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche erkennbar. Der anfängliche Unterschied im RAS-Signal (für  $t < 0$  min) zwischen der  $(4 \times 3)$ -rekonstruierten Oberfläche bei  $500^\circ\text{C}$  und der bei  $600^\circ\text{C}$  ist lediglich temperaturbedingt, da sich das RA-Spektrum einer Oberfläche mit der Temperatur verändert (s. Abb. 3.5, links). Im Vergleich zur Messung bei  $500^\circ\text{C}$  erfolgten die Übergänge bei  $600^\circ\text{C}$  erwartungsgemäß wesentlich schneller. Während sich bei  $500^\circ\text{C}$  die  $(4 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche nach etwa 15 min ausbildete, wurde sie bei  $600^\circ\text{C}$  bereits nach 30 s erreicht. Wurde die  $(4 \times 2)$ -rekonstruierte InGaAs-Oberfläche bei  $600^\circ\text{C}$  für einige Minuten ohne TBAs-Stabilisierung geheizt, so konnte ein leichtes Ansteigen des RAS-Signals beobachtet werden, das möglicherweise durch die Segregation von Indium hervorgerufen wurde. Die auf diese Weise bestimmten Zeiten für die Rekonstruktionsänderungen sind jedoch stark von den As-Ablagerungen auf dem Suszeptor und an den Linerwänden abhängig. Der durch Desorption dieser Ablagerungen verursachte Arsen-Hintergrundpartialdruck erzeugte trotz des Abschaltens von TBAs einen geringen As-Partialdruck in der Reaktorkammer. Auf diese Weise wurde die Zeit für die Rekonstruktionsänderungen verlängert. Somit kann man sagen, je dicker die InGaAs-Schicht gewachsen wurde, desto langsamer verarmte die

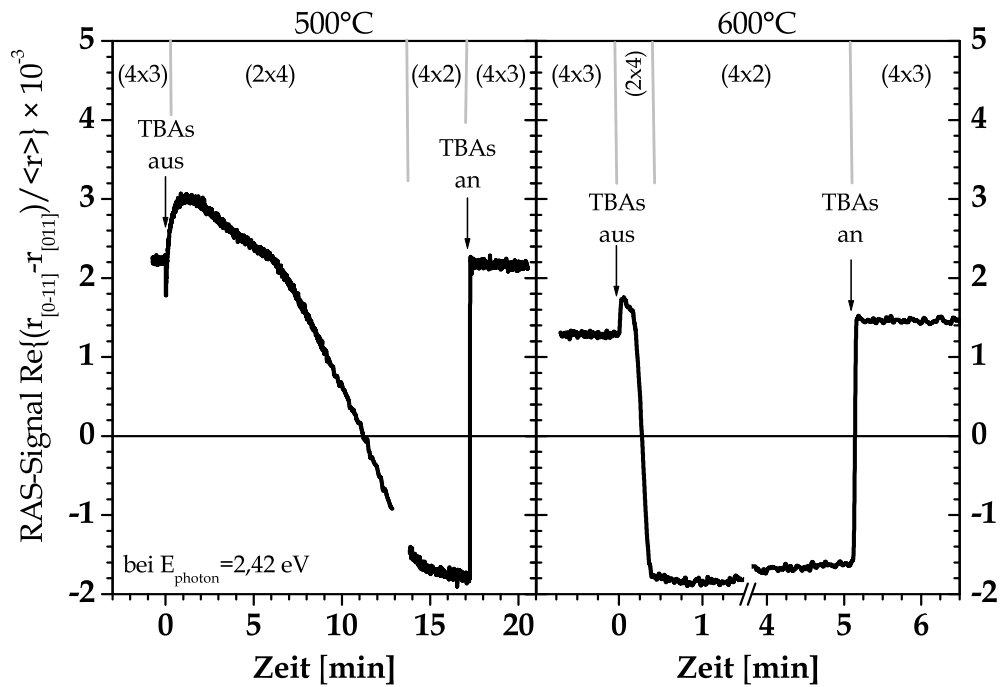


Abbildung 4.15: Verlauf des transienten RAS-Signals bei 2,42 eV für die InGaAs-Oberfläche beim Abschalten des TBAs bei 500°C (links) und bei 600°C (rechts). Man beachte die verschiedenen Zeitskalen.

Oberfläche ohne TBAs-Fluss an Arsen. Beim Einschalten des TBAs-Flusses konnte die  $(4 \times 2)$ -Rekonstruktion jeweils innerhalb einer Sekunde wieder reversibel in die anfängliche  $(4 \times 3)$ -Rekonstruktion überführt werden.

#### 4.2.2 Elektronische Struktur der InGaAs-Oberflächen

Bisher wurde hier nur auf die In-, Ga- und As-Rumpfniveaus eingegangen, die durch Photoemission mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV gemessen wurden. Durch die Verwendung von Anregungsenergien im Bereich von 10 bis 50 eV können auch Zustände der obersten Valenzbänder untersucht werden. Die drei unterschiedlichen Rekonstruktionen von InGaAs wurden mit sechs verschiedenen Anregungsenergien in normaler Emission (Analysator senkrecht über der (100)-Probenoberfläche) vermessen. Die sechs Anregungsenergien wurden mit einer Gasentladungslampe realisiert, die mit den Edelgasen Argon, Neon und Helium betrieben wurde. Von jedem der drei Edelgase wurden die zwei intensivitätsstärksten Emissionslinien (z.B. He I und He II)

zur Anregung der Elektronen im InGaAs genutzt. Die Edelgase emittieren teilweise mehrere Satellitenlinien unterschiedlicher Energie, deren Intensitäten im Verhältnis zur Hauptlinie vom Druck des Edelgases in der Lampe abhängig sind. Die intensitätsärmsten Nebenlinien besitzt die He I-Linie. Bei allen anderen musste bedacht werden, dass die damit gemessenen Spektren mit entsprechenden Satellitenpeaks behaftet waren. Zur Berechnung der Skala für die Bindungsenergie  $E_b = E_{kin} - E_F$  in den Valenzbandspektren wurde die FERMI-Energie des Analysators zuvor an Gold bestimmt.

Nimmt man die Endzustände der detektierten Elektronen als freie Elektronenzustände an und betrachtet nur direkte Übergänge, dann ergeben sich für normale Emission ( $\Theta = 0^\circ$ ) die Bänder der freien Elektronen im Vakuum nach folgender Gleichung [95]:

$$E_f = E_{kin} + \Phi = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \vec{k}_{i\perp} + \vec{G}_\perp \right)^2 + \vec{g}_\parallel^2 \right] - |E_0| \quad (4.4)$$

Der senkrechte Anteil des Impulses des Elektrons im Anfangszustand  $|\vec{k}_{i\perp}|$  ergibt sich daraus zu

$$|\vec{k}_{i\perp}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{kin} + \Phi + |E_0| - \vec{g}_\parallel^2)} - |\vec{G}_\perp|. \quad (4.5)$$

Dabei ergibt sich  $E_0$  aus dem inneren Potential  $V_0$  und der Austrittsarbeit  $\Phi$  über  $|E_0| = |V_0| - \Phi$ .  $\vec{G}_\perp$  ist die senkrechte Komponente eines reziproken Gittervektors im Volumen und  $\vec{g}_\parallel$  eine Linearkombination der Parallelkomponenten reziproker Gittervektoren des Volumens und der Oberfläche.  $\vec{g}_\parallel$  spielt insbesondere dann eine Rolle, wenn die Periodizität der Oberfläche von der des Volumens abweicht, d.h. bei allen von  $(1 \times 1)$  verschiedenen Rekonstruktionen. Beim Betrachten der Volumen-BRILLOUIN-Zone (Abb. 2.4) wird klar, dass mit verschiedenen Anregungsenergien Elektronen entlang der  $\Gamma X$ -Richtung herausgelöst werden, da in normaler Emission nur die senkrechte Komponente des Anfangsimpulses gemessen werden kann. Geht man von nur einem parabolischen Band für die Endzustände der Elektronen im Vakuum aus, dann sieht dies mit  $|\vec{g}_\parallel| = 0$ ,  $|\vec{G}_\perp| = 0$ ,  $4\pi/a$ ,  $8\pi/a$  und  $a = 5.869 \text{ \AA}$ ,  $|E_0| = 6,6 \text{ eV}$  [95] wie in Abbildung 4.16 aus. Als Energienullpunkt ist das Valenzbandmaximum gewählt.

Die gemessenen Spektren in den Abbildungen 4.18-4.20 setzen sich aus Volumen- und Oberflächenzuständen und ihren Satellitenpeaks zusammen. Wegen der großen Winkelakzeptanz des Analysators von  $8^\circ$  werden jedoch auch Elektronen mit einer von null verschiedenen Parallelkomponente des Impulses im Anfangszustand

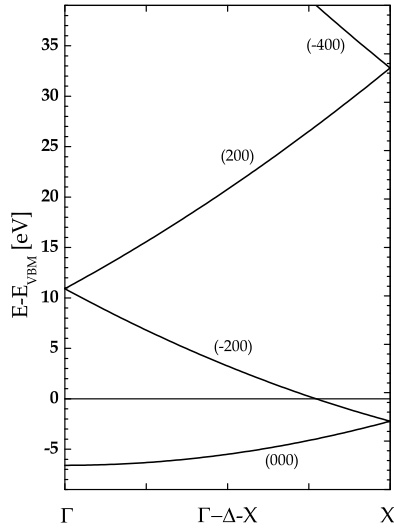


Abbildung 4.16: Freies Elektronenband entlang  $\Gamma$ - $\Delta$ -X gemäß Gl. 4.4 relativ zum VBM mit  $|\vec{g}_{||}| = 0$  und  $|E_0| = 6,6 \text{ eV}$ .

( $|\vec{k}_{i||}| \neq 0$ ) gemessen. Somit werden nicht nur Elektronen entlang der  $\Gamma X$ -Richtung (senkrecht zur Oberfläche), sondern beispielsweise auch Elektronen, die entlang  $\Gamma K$  in den Akzeptanzkegel des Analysators fallen. Über Gleichung 3.17 kann man mit den kinetischen Energien der detektierten Elektronen und  $\Theta = \pm 4^\circ$  die maximalen beteiligten Parallelkomponenten ( $k_{i||}$ ) bestimmen. In Tabelle 4.4 sind diese für drei

Tabelle 4.4: Parallelkomponenten des Anfangsimpulses der detektierten Elektronen ( $k_{i||}$ ), die aufgrund der Winkelakzeptanz von  $\pm 4^\circ$  des Analysators im Spektrum ein Signal verursachen. Die sich daraus ergebenden Bereiche der Kristallrichtungen um den  $\Gamma$ -Punkt, über die somit eine Winkelintegration erfolgt, sind in Prozent der Länge der jeweiligen Richtung angegeben.

$h\nu$ [eV]	$E_{kin}^{max}$ [eV]	$k_{i  }^{max}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	% $\Gamma X$	% $\Gamma K$	% $\bar{\Gamma}\bar{J}_{(4 \times 2)}$	% $\bar{\Gamma}\bar{J}'_{(4 \times 2)}$
Ar I 11,83	7,0	0,095	8,9	8,3	24,3	50,2
He I 21,22	16,5	0,164	13,6	12,9	37,5	77,3
He II 40,82	36,5	0,215	20,1	18,9	55,1	113,8

verschiedene Anregungsenergien in Bezug auf die entsprechenden reziproken Kristallrichtungen der Volumen- und Oberflächen-BRILLOUIN-Zone (VBZ und OFBZ) aufgelistet. Bereits mit der Ar I-Linie misst man 8% der  $\Gamma K$ -Richtung des Volumens winkelintegriert mit. Bei der Anregung mit He II sind es bereits fast 20%. Wie in Abbildung 4.17 gezeigt wird, erfolgt bei einer  $(4 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche



dann außerdem eine Winkelintegration über die Hälfte der OFBZ. Der graue Zylinder in der VBZ und der graue Kreis in der OFBZ markieren die Bereiche, über die die Winkelintegration aufgrund der großen Winkelakzeptanz erfolgte. Zu den gemessenen Zuständen, oder vielmehr Zustandsdichten, addiert sich zum Spektrum noch ein durch Sekundärelektronen verursachter Untergrund [96], der hier nicht abgezogen wurde.

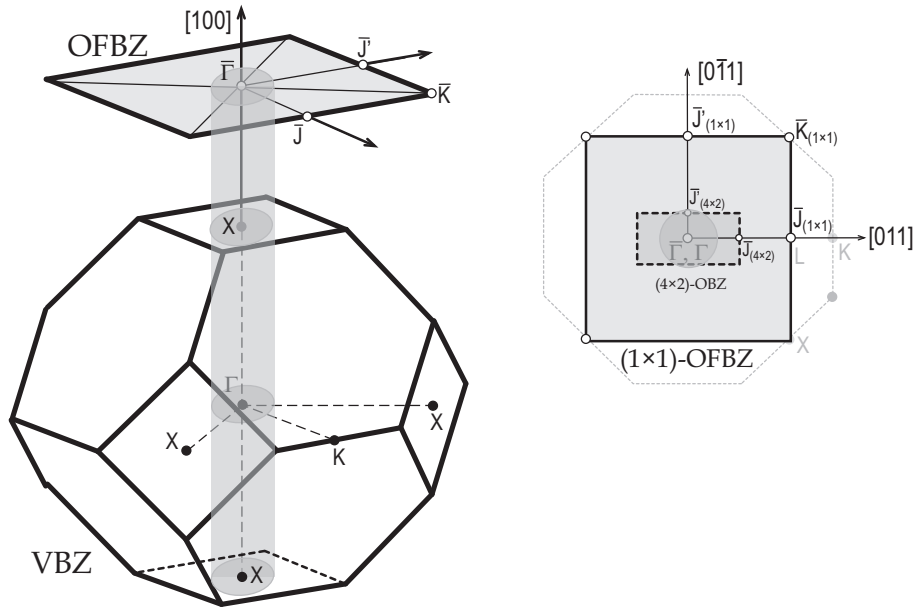


Abbildung 4.17:  $k_{i||}$ -Bereiche (Zylinder und Kreisfläche in VBZ bzw. OFBZ) über die aufgrund der Winkelakzeptanz bei einer Anregung mit  $h\nu = 40,82 \text{ eV}$  (He II) winkelintegriert wird.

Die Zuordnung der einzelnen Peaks zum Volumen oder zur Oberfläche ist wegen dieser Schwierigkeiten nicht eindeutig möglich. Für die drei verschiedenen Oberflächen sind entlang  $\Gamma$ - $\Delta$ -X neben den Zuständen des obersten Valenzbandes und des *split-off*-Bandes ein oder mehrere Oberflächenzustände zu erwarten. Diese können für die drei Oberflächen bei verschiedenen Bindungsenergien liegen. Für die Dispersion der Volumenzustände in den Valenzbändern sollten keine Unterschiede zu beobachten sein.

In den Abbildungen 4.18-4.20 sind die Photoemissionsspektren dargestellt, die an den  $(4 \times 3)$ -,  $(2 \times 4)$ - und  $(4 \times 2)$ -rekonstruierten Oberflächen mit den sechs Anregungsenergien gemessen wurden. Wegen des Untergrundes und der Verschmierung der Spektren durch die angesprochenen Satellitenpeaks war ein Lokalisieren der Peaks durch einen Fit oftmals schwer möglich. Die Lage der Peaks wurde deshalb

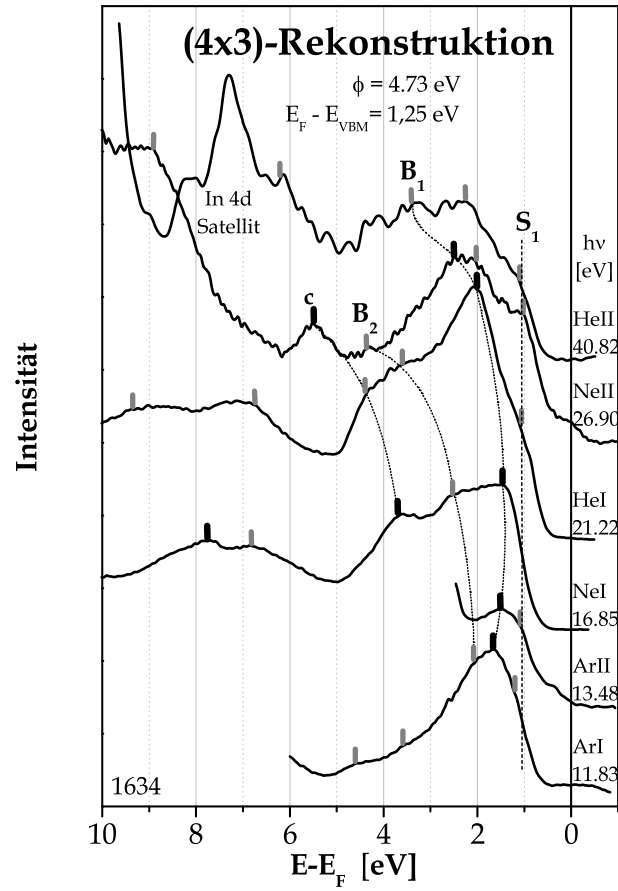


Abbildung 4.18: Valenzbandspektren der  $(4 \times 3)$ -rekonstruierten Oberfläche von InGaAs(100)

in allen Spektren über die Minima der 2. Ableitung der zuvor geglätteten Spektren bestimmt. Unter Verwendung von Gleichung 4.5 wurde über die kinetische Energie der Elektronen des jeweiligen Peaks die senkrechte Impulskomponente des Anfangszustandes  $k_{i\perp}$  bestimmt. Dafür wurde  $E_0 = 6,6 \text{ eV}$  verwendet. In der Literatur sind Werte von  $E_0 = 6,6/ 7,0/ 7,4/ 7,7$  und  $8,0 \text{ eV}$  für GaAs(100) und  $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}(100)$  zu finden [97, 98, 95], die aus der symmetrischen Darstellung der Bandstruktur bezüglich zum  $\Gamma$ -Punkt gewonnen wurden. Außerdem wurde hier zunächst für alle drei Oberflächen des InGaAs  $\vec{g}_{\parallel}^2 = 0$  bei der Berechnung verwendet. Für eine vom Volumen verschiedene Periodizität der Oberfläche sollte aber ein von null verschiedener Wert in die Berechnung einfließen. Da kaum Unterschiede beim Vergleich der „Band-

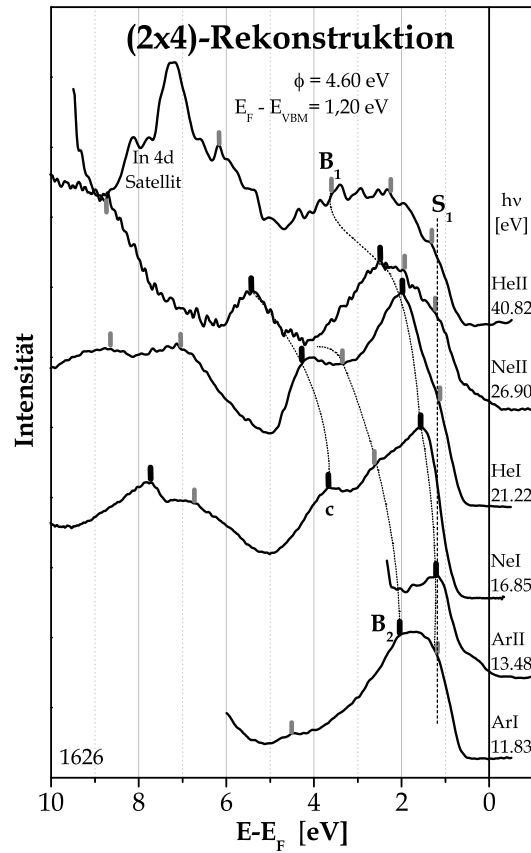


Abbildung 4.19: Valenzbandspektren der  $(2 \times 4)$ -rekonstruierten Oberfläche von InGaAs(100)

struktur“ der drei Oberflächen (berechnet mit  $\vec{g}_{\parallel}^2 = 0$ ) festzustellen waren, wurde in Gleichung 4.5 kein  $\vec{g}_{\parallel}$  addiert. Auch in der Literatur wurde trotz einer vorhandenen Oberflächenrekonstruktion bei GaAs und InGaAs  $\vec{g}_{\parallel} = 0$  verwendet [98, 95].

In Abbildung 4.21 wurde die Energie der Elektronen über  $k_{i\perp}$  aufgetragen. Als Referenzenergie diente jeweils das Valenzbandmaximum (VBM). Intensive Peaks wurden durch schwarz gefüllte und weniger intensive durch weiß gefüllte Kreise dargestellt. Die durchgezogenen Linien dienten als Trendlinien, wie sie auch in den Spektrenserien eingezeichnet wurden. Die gestrichelten Kurven in Abb. 4.21 entsprachen dem an  $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}(100)$  gemessenen Verlauf der Bänder von Stampfl et al. [98], die gut mit der Theorie von Chelikowsky und Cohen [32] übereinstimmen (vgl. Abb. 2.9). In den hier gemessenen Spektren waren die Zustände des oberen Va-

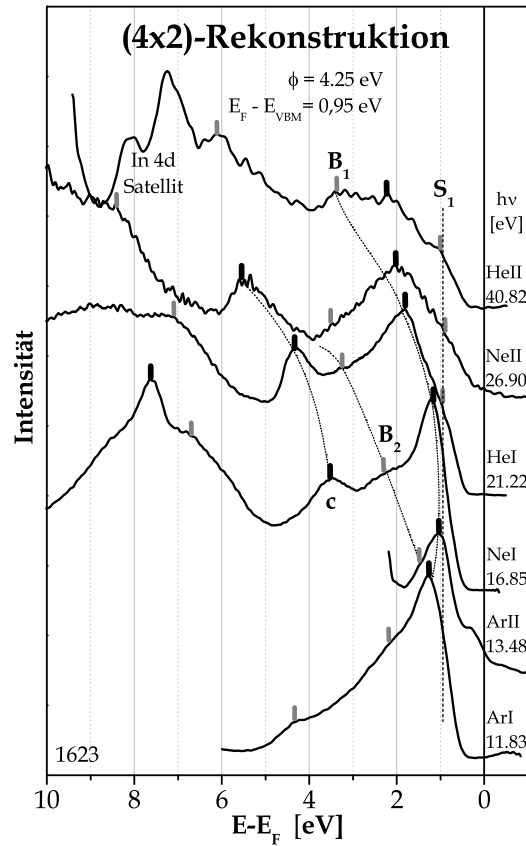


Abbildung 4.20: Valenzbandspektren der  $(4 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche von InGaAs(100)

lenzbandes deutlich sichtbar ( $B_1$  in den Abb. 4.18-4.20). In den HeII-Spektren war der  $B_1$ -Zustand wegen der schlechten Statistik und der geringen Intensität kaum zu lokalisieren. Die Dispersion des oberen Valenzbandes entsprach ungefähr der, die in der Literatur für  $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  [98] und  $\text{InAs}$  [99] gemessen wurde. Lediglich in den NeII-Spektren wich der  $B_1$ -Zustand von der Dispersionslinie etwas ab, was aufgrund der großen Winkelakzeptanz auf einen  $k_{i\parallel}$ -Anteil zurückgeführt werden könnte. Die Intensität der Zustände des *split-off*-Bandes ( $B_2$ ) war in allen Spektren im Vergleich zu denen des oberen Valenzbandes niedrig. In den HeII-Spektren war der  $B_2$ -Zustand vom Satelliten des In 4d-Niveaus überschattet. Deswegen konnte die Dispersion von  $B_2$  nur für  $0 < k_{\perp} < \frac{1}{2}k_{\perp X}$  beurteilt werden. Sie war in diesem Bereich ähnlich wie bei Stampfl *et al.* [98].

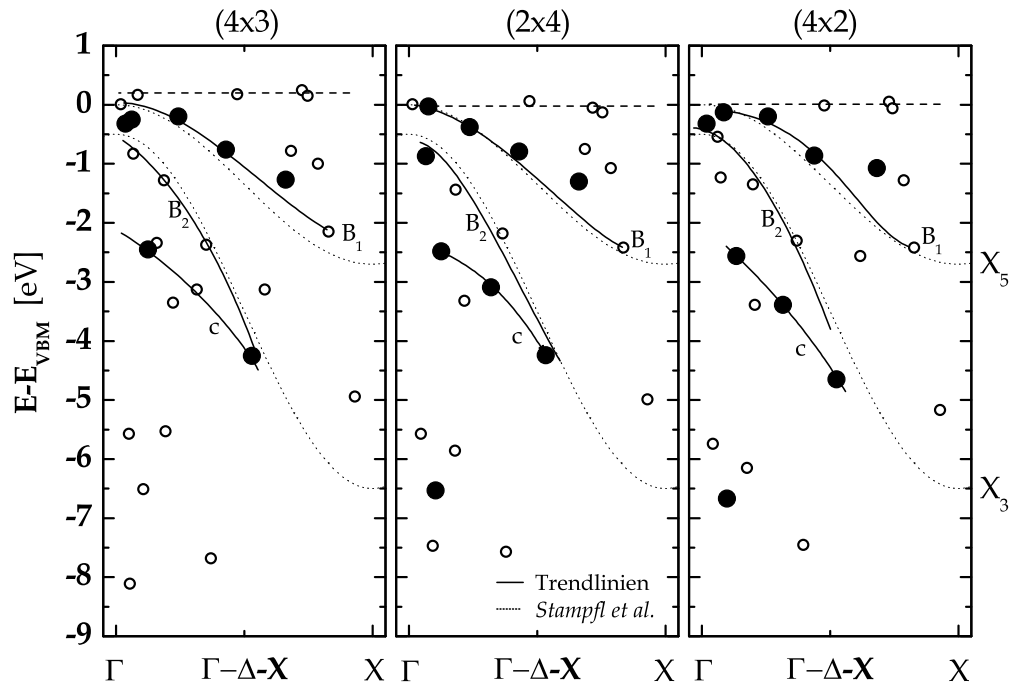


Abbildung 4.21: Bandstrukturen entlang  $\Gamma X$ :  $k_{i\perp}$  wurde über Gleichung 4.5 aus der kinetischen Energie der Elektronen und  $E_0 = 6,6 \text{ eV}$  berechnet ( $\vec{g}_{\parallel}^2 = 0$ ). Intensive Peaks in den UP Spektren sind mit schwarz gefüllten Kreisen dargestellt, schwach ausgeprägte Peaks durch weiss gefüllte Kreise.

Bei allen drei Oberflächen konnte ein Zustand im Bereich des VBM gemessen werden, der wegen fehlender Dispersion als Oberflächenzustand oder -resonanz klassifiziert werden konnte. In den Spektren der  $(4 \times 3)$ -rekonstruierten Oberfläche lag er  $0,2 \text{ eV}$  über dem VBM und bei den beiden anderen fiel er mit dem VBM zusammen. Dieser Unterschied ist entweder auf die größere Arsenbelegung der  $(4 \times 3)$ -Oberfläche oder auf das veränderte In/Ga-Verhältnis im Bereich der Oberfläche zurückzuführen (vgl. Tab. 4.3). Oberflächenzustände im Bereich des VBM wurden auch bei  $c(4 \times 4)$ -rekonstruiertem GaAs [95] und bei  $(4 \times 2)$ -rekonstruiertem InAs [99, 100] beobachtet. Weitere intensive Zustände waren bei allen drei Oberflächen im Bereich  $0 < k_{\perp} < \frac{1}{2}k_{\perp X}$  mit Bindungsenergien von  $2,5 \text{ eV}$  bis knapp  $5 \text{ eV}$  zu sehen. Sie wurden in den Ne I-, He I- und Ne II-Spektren gemessen, wurden dort mit 'c' bezeichnet und wiesen eine schwächere Dispersion als das *split-off*-Band auf. Diese Zustände lagen jedoch

weit entfernt von den theoretischen Bändern, konnten aber wegen der vorhandenen Dispersion dem Volumen zugeordnet werden. Bei *Olde et al.* [95] wurden an GaAs(001) ähnliche Zustände gemessen. Sie stammen wahrscheinlich von Übergängen aus dem oberen Valenzband in Endzustände der freien Elektronen, beschrieben durch Gleichung 4.4, mit einer Parallelkomponente des reziproken Gittervektors  $\vec{G}_{\parallel}$ .

Abschließend bleibt zu den UPS-Messungen zu erwähnen, dass außer den Zuständen der Valenzbänder und den gemessenen Oberflächenzuständen weitere Peaks in den Spektren zu beobachten waren, die jedoch unter der Annahme nur eines parabolischen Endzustandes der freien Elektronen nicht erklärt werden konnten. Bei den oben erwähnten schwierigen Voraussetzungen für die UPS-Messungen schienen detailliertere Rechnungen zur Bandstruktur nicht sinnvoll.

## 4.3 Präparation einer Tunneldiode für die InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzelle

### 4.3.1 Präparation von GaAsSb auf InGaAs

In Abschnitt 4.2 wurden drei verschiedene Oberflächenrekonstruktionen von MOCVD-gewachsenem  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  charakterisiert. Als nächstes wurde nun das Wachstum von GaAsSb auf den unterschiedlichen InGaAs-Oberflächen untersucht. Um mit den verwendeten Precursoren die beste Qualität für die GaAsSb-Schicht des Tunnelkontakts zu erhalten, musste diese bei 500°C gewachsen werden. Die Präparation der zu untersuchenden InGaAs/GaAsSb-Grenzfläche sollte dem Wachstum in der Tandemzelle möglichst ähnlich sein, um sie später mit den Leistungsmerkmalen der Tandemsolarzelle zu korrelieren. Deshalb wurde für die Untersuchungen die Schichtstruktur, wie sie in der Tandemzelle verwendet wurde, bis zur n-InGaAs-Schicht des Tunnelkontaktes gewachsen (vgl. Abb. 4.1). Die Dicke des InGaAs-Absorbers betrug an dieser Stelle jedoch nur 300 nm. Die Oberflächenrekonstruktionen der n-InGaAs-Schicht wurden dann anhand des transienten RAS-Signals bei 2,42 eV (gemäß Abb. 4.15) nach dem Wachstum wie folgt präpariert:

- ( $4 \times 3$ ): TBAs-Stabilisierung beim Abkühlen bis 500°C,
- ( $2 \times 4$ ): TBAs-Stabilisierung beim Abkühlen bis 500°C; TBAs ausschalten und warten bis das RAS-Signal (bei 2,42 eV) das Maximum erreicht hat, d.h. nicht weiter steigt,

- $(4 \times 2)$ : TBAs-Stabilisierung beim Abkühlen bis  $500^\circ\text{C}$ ; TBAs ausschalten und warten bis das RAS-Signal (bei  $2,42\text{ eV}$ ) das Maximum überschritten hat und dann das Minimum erreicht, d.h. nicht weiter sinkt.

Jeweils direkt im Anschluss daran folgte das Wachstum der C-dotierten GaAsSb-Schicht. Um die Unterschiede des Wachstums auf den drei verschiedenen InGaAs-Oberflächen besser untersuchen zu können, wurde die GaAsSb-Schicht jeweils nur  $2\text{ nm}$  dick gewachsen. Die GaAsSb-Oberfläche wurde für die Untersuchungen jeweils As-reich terminiert, da dies für die Präparation einer möglichst scharfen GaAsSb/InP-Grenzfläche nötig war [26, 83]. Die drei verschiedenen RA Spektren,

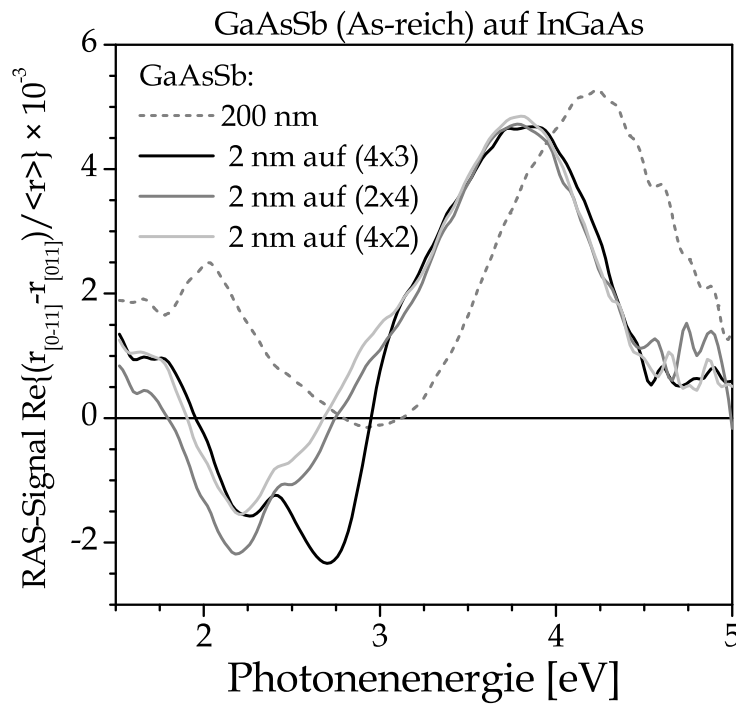


Abbildung 4.22:  $2\text{ nm}$  GaAsSb wurden auf die drei verschiedenen  $(4 \times 3)$ -,  $(2 \times 4)$ - und  $(4 \times 2)$ -rekonstruierten InGaAs-Oberflächen gewachsen: Vergleich der RA Spektren untereinander und mit dem Referenzspektrum einer  $200\text{ nm}$  dicken GaAsSb-Schicht, gewachsen auf InP(100).

die an den auf diese Weise präparierten As-reichen GaAsSb-Oberflächen gemessen wurden, sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Zusätzlich ist das RA Spektrum der As-terminierten Oberfläche einer auf InP gewachsenen  $200\text{ nm}$  dicken GaAsSb-

Schicht als Referenz gezeigt. Die Messungen wurden bei einer Probertemperatur von 330°C gemacht, kurz vor dem Transfer ins UHV. Die Spektren der drei untersuchten Oberflächen zeigten für Photonenenergien oberhalb von 3 eV den gleichen Verlauf und erreichten in diesem Bereich ein Maximum bei 3,8 eV. Dieses Maximum wurde auch für die Referenz-Probe gemessen, lag dort aber bei 4,2 eV. Unterhalb von 3 eV unterschieden sich die Spektren der drei Oberflächen, wobei sich das Spektrum der auf der  $(4 \times 3)$ -rekonstruierten InGaAs-Oberfläche gewachsenen GaAsSb-Schicht sich im Bereich 2,2...3,0 eV deutlich von den anderen beiden unterscheidet. Abgesehen davon waren die Unterschiede geringfügig, so dass für alle drei Präparationen die gleiche  $c(4 \times 4)$ -Oberflächenrekonstruktion der As-reichen GaAsSb-Oberfläche zu erwarten war [83]. LEED-Bilder bestätigten dies, aber überraschenderweise konnten keine qualitativen Unterschiede zwischen ihnen festgestellt werden. In Abbildung 4.23 ist deshalb stellvertretend für die drei Präparationen das LEED-Bild der GaAsSb-Oberfläche bei der „ $(4 \times 2)$ -Präparation“ zu sehen. Auf

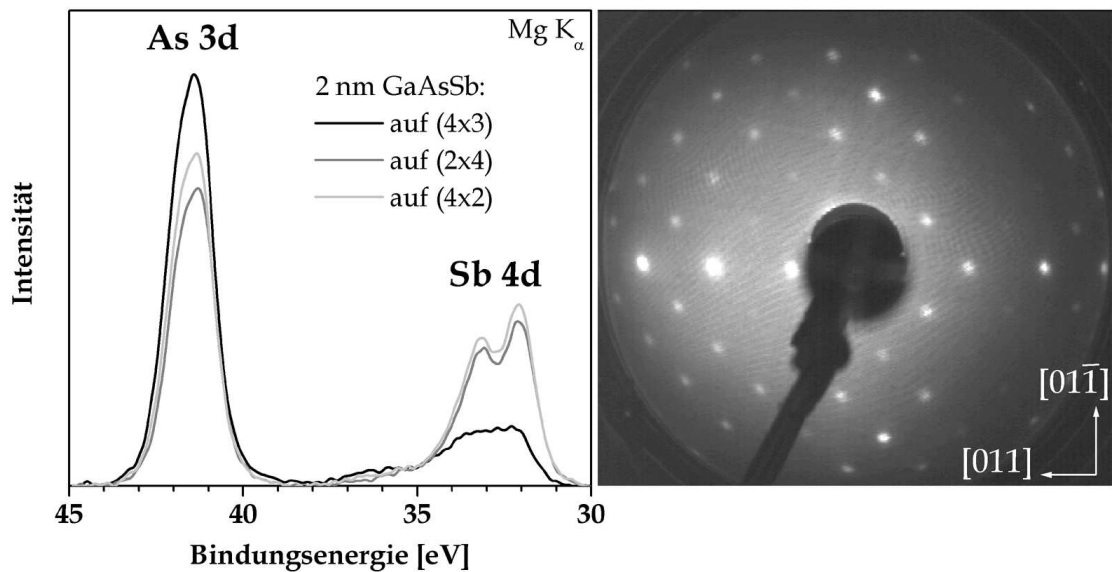


Abbildung 4.23: links: Vergleich der As 3d und Sb 4d Rumpfniveaus für die drei Präparationsmethoden - rechts: LEED-Bild der As-terminierten  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion der GaAsSb-Oberfläche ( $E = 63$  eV), das bei allen drei Präparationsmethoden in identischer Qualität zu beobachten war.

der linken Seite von Abb. 4.23 wurden die XP Spektren des As 3d und des Sb 4d Rumpfniveaus, die an den GaAsSb-Oberflächen gemessen wurden, für die drei Präparationen verglichen. Während das Verhältnis der Peakhöhen für die „ $(2 \times 4)$ -“



und die „(4 × 2)-Präparation“ fast gleich ist, konnte für die „(4 × 3)-Präparation“ ein viel kleineres Sb/As-Verhältnis beobachtet werden. Die genauen Verhältnisse der Peakflächen sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Sie wurden aus den Peakflächen-Fits für die Rumpfniveaus (In 3d<sub>5/2</sub>, Ga 2p<sub>3/2</sub>, As 3d und Sb 4d) unter Berücksichtigung der atomaren Sensitivitätsfaktoren (Tab. 4.2) berechnet. Diese Verhältnisse sind nur Ab-

Tabelle 4.5: In/Ga- und Sb/As-Verhältnisse, berechnet aus den Peak-Flächen der In 3d<sub>5/2</sub>, Ga 2p<sub>3/2</sub>, As 3d und Sb 4d Rumpfniveaus und gewichtet mit den atomaren Sensitivitätsfaktoren aus Tab. 4.2. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit  $h\nu=1253,6\text{ eV}$  (Mg K<sub>α</sub>) an den entsprechenden Oberflächen. Der Fehler des In/Ga-Verhältnisses beträgt höchstens 10% des angegebenen Wertes.

Oberfläche	Verhältnis In/Ga	Verhältnis Sb/As
InGaAs (4 × 3)	1.85	0
InGaAs (2 × 4)	0.83	0
InGaAs (4 × 2)	0.89	0
GaAsSb As-reich auf (4 × 3)	0.24	0.12 ± 0.03
GaAsSb As-reich auf (2 × 4)	0.21	0.41 ± 0.11
GaAsSb As-reich auf (4 × 2)	0.21	0.41 ± 0.09
GaAsSb Sb-reich auf (4 × 3)	0.24	0.39 ± 0.12
GaAsSb As-reich Referenz [26]	0	0.97 ± 0.15
GaAsSb Sb-reich Referenz [26]	0	1.47 ± 0.57

schätzungen und nicht als stöchiometrische Zusammensetzungen der Kristalle oder der Oberflächen zu betrachten. Sie wurden nur zum Vergleich der verschiedenen Präparationen untereinander verwendet. Das Sb/As-Verhältnis für die „(2 × 4)-“ und die „(4 × 2)-Präparation“ war gleich groß, aber etwa dreimal so hoch im Vergleich zur GaAsSb-Schicht, die auf der InGaAs (4 × 3)-Oberfläche gewachsen wurde. Verglichen mit dem Sb/As-Verhältnis der Referenzprobe waren alle drei Werte kleiner. Der Referenzwert wurde nicht erreicht, weil das Signal der 2 nm dünnen GaAsSb-Schicht durch das As-Signal der darunterliegenden InGaAs-Schicht überlagert wurde. Dass das XPS-Signal einen Anteil der InGaAs-Schicht enthielt, wurde durch das detektierte Indium deutlich. Die daraus resultierenden In/Ga-Verhältnisse sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Ihr Fehler betrug höchsten 10% des angegebenen Wertes. Sowohl die Fehler

der berechneten Sb/As-Verhältnisse als auch die der In/Ga-Verhältnisse resultierten nur aus den Ungenauigkeiten der jeweiligen Peakflächen-Fits. Fehler, die durch unterschiedliche Austrittstiefen, bedingt durch verschiedene kinetische Energien der Elektronen, entstanden, wurden nicht berücksichtigt. Beim Wachstum der GaAsSb-Schicht auf der  $(4 \times 3)$ -rekonstruierten Oberfläche wurde in den ersten Monolagen zu wenig Sb eingebaut, so dass die Gitteranpassung zu InP verloren ging. Dabei können Spannungen in der Schicht entstehen, die zu einer erhöhten Rekombinationsrate führen. Obwohl standardmäßig eine Gruppe-V-reiche Terminierung jeder Oberfläche beim Wachstum von Hetero-Kontakten verwendet wird, scheint eine As-reiche Oberflächenterminierung des InGaAs an dieser Stelle nicht geeignet.

### 4.3.2 Präparation von InP auf GaAsSb

In der Struktur der Tandemzelle ist der Tunnelkontakt aus InGaAs/GaAsSb zwischen zwei InP-Barriere-Schichten eingebettet (Abb. 4.1). Grenzflächenpräparationen zwischen einer Sb-haltigen Schicht und einer Sb-freien Schicht sind besonders problematisch, weil sie unter der Segregation von Antimon leiden [20, 101]. Die Grenzfläche zwischen MOCVD-gewachsenem GaAsSb und InP wurde bereits untersucht [26, 83, 102]. Für die Oberfläche des GaAsSb wurden dort zwei verschiedene Rekonstruktionen beobachtet: eine As-reiche  $c(4 \times 4)$ -rekonstruierte und eine Sb-reiche  $(1 \times 3)$ -Rekonstruktion. Außerdem wurde eine deutliche Reduzierung der Sb-Segregation und damit eine schärfere Grenzfläche für die Präparation des InP auf der As-reichen GaAsSb-Oberfläche erreicht. Bei den Untersuchungen in [26, 83, 102] wurde sowohl die GaAsSb-Schicht als auch das InP bei 500°C gewachsen. Da in der Tandemzelle die GaAsSb-Schicht bei 500°C, die Topzelle aber bei 600°C gewachsen werden musste, war ein Abkühlen vor und ein Aufheizen nach dem Wachstum des GaAsSb nötig. Daraus ergaben sich verschiedene präparative Möglichkeiten, die Probertemperatur während des Wachstumsprozesses der Tandemzelle zu ändern. In Tabelle 4.6 sind vier verschiedene Präparationswege aufgelistet, die sich durch verschiedene Wachstumstemperaturen der einzelnen Schichten voneinander unterscheiden. Für die Untersuchungen wurden Testproben gewachsen, bei denen zunächst alle Schichten der Tandemstruktur (gemäß Abb. 4.1) bis einschließlich der n-InGaAs-Schicht des Tunnelkontaktes konstant bei 600°C präpariert wurden, wobei der InGaAs-Absorber nur 300 nm dick war. Dann wurden die GaAsSb-Schicht und das InP nach den vier verschiedenen Präparationswegen aus Tabelle 4.6 aufgewachsen. Die darauf folgende Schicht aus InGaAsP wurde nur 50 nm dick und

Tabelle 4.6: Verschiedene Möglichkeiten für die Wachstumstemperaturen der einzelnen Schichten bei der Präparation der InGaAsP-Topzelle auf dem GaAsSb/InP Heterokontakt:

Rezept	Wachstum von:		
	15 nm GaAsSb	50 nm InP	InGaAsP-Topzelle
1	600°C	600°C	600°C
2	500°C	600°C	600°C
3	500°C	500°C	600°C
4	500°C	500...600°C	600°C

jeweils bei 600°C gewachsen. Danach erfolgte die Messung eines RA-Spektrums von dieser Oberfläche. Die Spektren der InGaAsP-Oberflächen, die durch die vier verschiedenen Rezepte erreicht wurden, werden in Abbildung 4.24 mit einem InGaAsP-Referenzspektrum (grau) verglichen. Das Referenzspektrum wurde an einer 300 nm dicken Schicht gemessen, die unter den gleichen Wachstumsbedingungen direkt auf ein InP(100)-Substrat (mit InP-Pufferschicht) gewachsen wurde. Das RA-Spektrum von Rezept 1 zeigt die größte Abweichung von der Referenz, was durch die zu hohe Wachstumstemperatur des GaAsSb von 600°C erklärt werden kann. Dabei wurde zu wenig Antimon in den Kristall eingebaut, so dass die Gitteranpassung zu InP verloren ging. Die dadurch entstandenen Verspannungen im Kristallgitter führten zu Wachstumsdefekten in den folgenden Schichten. Ein höheres Sb-Angebot hätte dabei nicht zu einem höheren Sb-Anteil im Kristall geführt, hätte aber zur Folge, dass sich dieses überschüssige Antimon auf der Oberfläche ansammelt. Durch Segregation von Antimon würde sich dann ein sogenannter *flowting layer* bilden [103, 104], der zu Sb-Verunreinigungen in den folgenden Schichten führt. Die nach Rezept 2 präparierte InGaAsP-Oberfläche zeigte ein Spektrum, deren Form der Referenz sehr ähnelte. Eine Abweichung war dennoch zu beobachten. Bei diesem Präparationsweg wurde die GaAsSb-Oberfläche unter As-Stabilisierung von 500°C auf 600°C geheizt. Dabei desorbierte vermutlich zu viel Antimon von der Oberfläche, wodurch sich die stöchiometrische Zusammensetzung in der Oberflächenregion zu stark änderte. Es entstanden Verspannungen im Kristallgitter, die sich auf das weitere Wachstum ungünstig auswirkten. Eine Stabilisierung mit TBAs und TESb während des Heizens verhinderte zwar ein zu starkes Verarmen der Oberfläche an Antimon, führte aber im Gegenzug zu überschüssigem Antimon auf der Oberfläche (s.o.). Die Rezepte 3 und

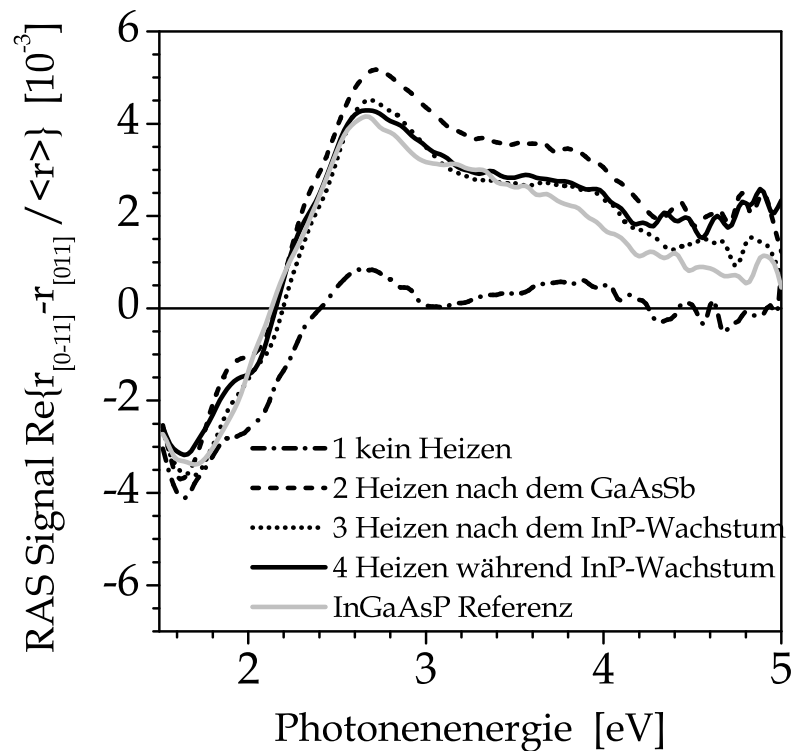


Abbildung 4.24: RA-Spektren von jeweils 50 nm InGaAsP, präpariert mit den vier verschiedenen Rezepten aus Tabelle 4.6.

4 führten zu InGaAsP-Oberflächen, deren RA Spektren mit dem der Referenz gut übereinstimmten. Es schien demnach keinen Unterschied zu machen, ob das Heizen von 500°C auf 600°C nach oder während des InP-Wachstums durchgeführt wurde.

Als Bewertungskriterium für die vier Rezepte sollte nicht nur das RA-Spektrum der 50 nm InGaAsP-Schicht dienen, sondern auch die Stabilität des InGaAsP-Wachstums, da für die Tandemsolarzelle eine 2 bis 3  $\mu\text{m}$  dicke Topzelle nötig war. Ein stabiles Wachstum bedeutet, dass sich bei zunehmender Dicke der Schicht ihre Oberfläche nicht aufräut. Stabiles Wachstum zeichnete sich zum einen durch ein zeitlich konstantes RA-Spektrum und zum anderen durch ein gleichbleibendes Signal der totalen Reflektivität aus. Deshalb wurde für die vier Rezepte jeweils die totale Reflektivität während des Wachstums der InGaAsP-Schicht gemessen und ausgewertet. Das Wachstum wurde dabei nicht bei 50 nm gestoppt, sondern bis zum

Erreichen von 400 nm Schichtdicke fortgesetzt. Der zeitliche Verlauf der totalen Reflektivität wurde für die vier Rezepte in Abbildung 4.25 dargestellt. Generell war das totale Reflektivitätssignal, welches der mittleren Reflektivität  $\langle r \rangle = \frac{1}{2}(r_{[0\bar{1}1]} + r_{[011]})$  entsprach, wellenlängen- und materialabhängig. Die Energieabhängigkeit des im Inset von Abbildung 4.25 gezeigten Reflektivitätssignals von InP(100) ergab sich zum größten Teil aus der energieabhängigen Intensität der Xenon-Lampe, aber auch aus der energieabhängigen Reflektivität der InP-Oberfläche. Da für Energien unter 3 eV das Signal beim Wachsen dünner Schichten ( $d < 150$  nm) durch konstruktive und destruktive Interferenzen stark beeinflusst war, wurden die in Abbildung 4.25 gezeigten totalen Reflektivitätssignale jeweils bei 3,5 eV gemessen (siehe Inset). Alle

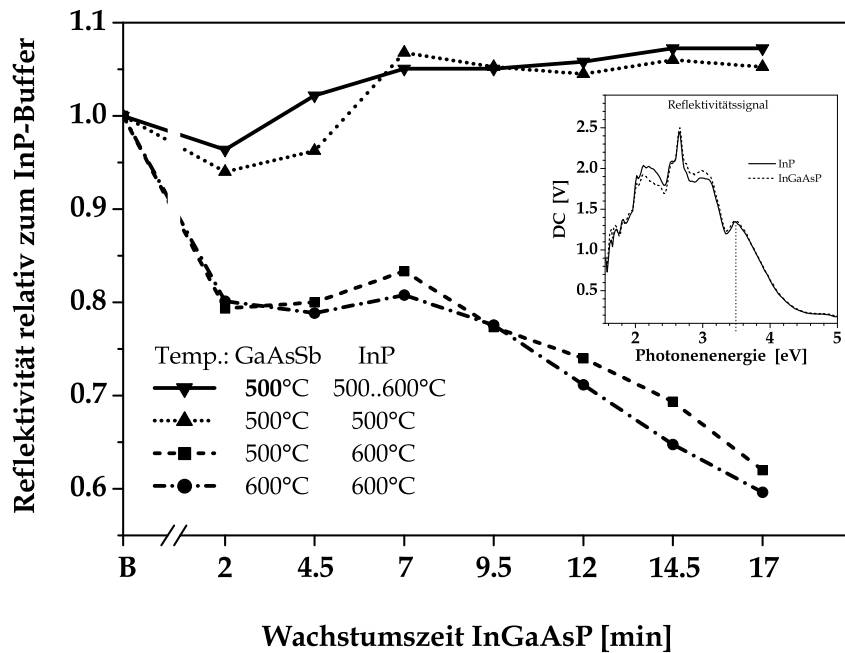


Abbildung 4.25: Zeitlicher Verlauf des totalen Reflektivitätssignals für die vier Rezepte beim Wachstum des InGaAsP.

Signale wurden für einen besseren Vergleich auf das jeweilige Signal der zu Beginn gewachsenen InP-Pufferschicht normiert ( $\langle r \rangle_{InP}^{3,5} = 1$ ). Bei den Rezepten 1 und 2 wurde das Niveau der InP-Pufferschicht beim Wachstum des InGaAsP zu keinem Zeitpunkt mehr erreicht. Die totale Reflektivität der InGaAsP-Oberfläche sank mit

zunehmender Schichtdicke deutlich, was auf eine steigende Rauigkeit schließen liess. Diese beiden Präparationswege waren damit für das Wachstum der Tandemsolarzelle ungeeignet. Die Rezepte 3 und 4 führten dagegen auch für längere Wachstumszeiten zu einem stabilen Signal. Die totale Reflektivität war zwar anfangs kleiner als bei der InP-Pufferschicht, stieg dann aber schnell über eins. Die RA-Spektren blieben ebenfalls unverändert und entsprachen dem der Referenz. Nach etwa 17 min (dies entsprach einer 400 nm dicken InGaAsP-Schicht) war das Signal für den vierten Präparationsweg etwas höher als für den dritten, so dass dieser für das Wachstum der Tandemsolarzellen verwendet wurde.

Zusammenfassend kann über das Wachstum der Tunneldiode gesagt werden, dass für die Präparation von scharfen Grenzflächen und für ein stabiles Wachstum der Topzelle im Tandem folgende Schritte beim Wachstum empfohlen werden:

- Die Oberfläche der bei 600°C gewachsenen n-InGaAs-Schicht des Tunnelkontaktes sollte  $(4 \times 2)$ -rekonstruiert, d.h. III-reich terminiert sein und auf 500°C abgekühlt werden.
- Das Wachstum der folgenden p-GaAsSb-Schicht sollte bei 500°C erfolgen.
- Die GaAsSb-Oberfläche sollte bei 500°C  $c(4 \times 4)$ -rekonstruiert, d.h. As-reich terminiert werden.
- Ebenfalls bei 500°C sollte das Wachstum der InP-Schicht auf der As-reichen Oberfläche begonnen werden.
- Nach 10 Sekunden InP-Wachstum sollte die Temperatur der Probe von 500°C auf 600°C erhöht werden. Dauert das Heizen z.B. 80 Sekunden, so ist es nach etwa 30 nm InP-Wachstum abgeschlossen.
- Die InGaAsP-Topzelle sollte sofort im Anschluss bei 600°C auf das InP gewachsen werden.

## 4.4 Leistungsmerkmale der Tandemsolarzellen

Die in Abschnitt 4.1.1 betrachteten Einzelsolarzellen aus InGaAs und InGaAsP wurden nun unter Verwendung des Tunnelkontakts aus InGaAs/GaAsSb zu einer Tandemsolarzelle verbunden. Der optimale Aufbau ergab sich nicht zwangsläufig aus der Kombination der besten Einzelzellen. In der Tandemzelle wird die untere Zelle

(InGaAs) natürlich mit einem durch die obere Zelle gefilterten Spektrum beleuchtet. Im Vergleich zur Einzelzelle verringerten sich dadurch Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung. Da der Kurzschlussstrom einer *Multi-junction*-Solarzelle wegen der Serienverschaltung generell durch den kleinsten Kurzschlussstrom aller Teilzellen bestimmt wird, sollten beide Teilzellen der hier betrachteten Tandemsolarzelle den gleichen Strom generieren, speziell unter dem RG850-gefilterten Spektrum (s. Kap. 4.1.1). Weil sich im Aufbau der Tandemzelle die InGaAsP-Zelle über der InGaAs-Zelle befindet, liefert sie bei gleicher Absorberdicke in der Tandemsolarzelle den gleichen Strom wie auch als Einzelzelle. Da dieser unabhängig von der Absorberdicke war (s. Kap. 4.1.1), kann er mit etwa 1,5 mA ( $\approx 13 \text{ mA/cm}^2$ ) unter dem RG850-Filter als fest angenommen werden. Je dicker der InGaAsP-Absorber in der Tandemzelle war, desto weniger Licht mit Energien oberhalb der InGaAsP-Bandlücke (1,03 eV) erreichte die darunterliegende InGaAs-Zelle. Der Anteil des Lichtes mit Energien unterhalb der Bandlücke von InGaAsP sollte dagegen konstant bleiben. Der Kurzschlussstrom der InGaAs-Zelle in der Tandemsolarzelle war somit abhängig von der Absorberdicke der Topzelle.

Eine erste theoretische Abschätzung für die Stromanpassung erfolgte über Berechnungen, die, ähnlich wie in [105], die Ströme der Teilzellen über deren Absorptionskoeffizienten bestimmte:

$$J_{top} = \sum_{\lambda} e I_0(\lambda) \Delta\lambda \left[ 1 - e^{-\alpha_{top}(\lambda) d_{top}} \right] \quad (4.6)$$

$$J_{bottom} = \sum_{\lambda} e I_0(\lambda) \Delta\lambda e^{-\alpha_{top}(\lambda) d_{top}} \left[ 1 - e^{-\alpha_{bottom}(\lambda) d_{bottom}} \right] \quad (4.7)$$

Dabei sind  $J_{top}$  und  $J_{bottom}$  die Stromdichten von Top- und Bottomzelle,  $e$  die Elementarladung,  $\alpha(\lambda)$  die wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten der Teilzellen,  $d$  deren Absorberdicken und  $I_0(\lambda)$  die einfallende Lichtintensität - also das Sonnenspektrum. Verluste durch Reflexion, Rekombination, Abschattung und Serienwiderstand wurden nicht berücksichtigt. Die Werte für die Absorptionskoeffizienten wurden für InGaAsP aus [106, 107] und für InGaAs aus [108, 109] entnommen. Für  $I_0$  wurde das AM1.5g-Spektrum ASTM G-173-03 von der Homepage des *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) genutzt (amerikanischer Standard) [110]. Alle Intensitätswerte für  $\lambda < 850 \text{ nm}$  wurden null gesetzt (RG850-Filter). Die auf diese Weise durchgeführte Abschätzung ergab, dass für eine Absorberschichtdicke der Topzelle von nur  $0,6 \mu\text{m}$  beide Teilzellen für die Fläche von  $0,115 \text{ cm}^2$  einen Strom von 1,6 mA (entspricht  $14 \text{ mA/cm}^2$ ) generieren sollten. Beim Betrachten der

Kenndaten für die InGaAsP-Einzelzellen (vgl. Abschnitt 4.1.1) erschien der Wert von  $0,6\,\mu\text{m}$  viel zu niedrig, so dass als nächstes eine Abschätzung auf experimentellem Wege erfolgte.

Um den Strom der InGaAs-Zelle in der Tandemanordnung näherungsweise zu bestimmen, wurden sogenannte InGaAs-Component-Zellen gewachsen. Bei ihnen wurde zusätzlich zur Struktur der InGaAs-Einzelsolarzelle zwischen die Emitterschicht und der InP-Fensterschicht eine InGaAsP-Schicht gewachsen, welche die Absorption in der Topzelle des Tandems simulieren sollte. Zur Vermeidung eines zweiten p/n-Überganges war die InGaAsP-Schicht n-dotiert. Der Absorptionskoeffizient der etwa mit  $5 \times 10^{18}\,\text{cm}^{-3}$  n-dotierten InGaAsP-Schicht unterschied sich zwar von dem einer mit  $1 \times 10^{17}\,\text{cm}^{-3}$  p-dotierten Schicht [40, 111], wie sie in der Topzelle hauptsächlich vorkommt, für eine erste Abschätzung sollte es aber genügen.

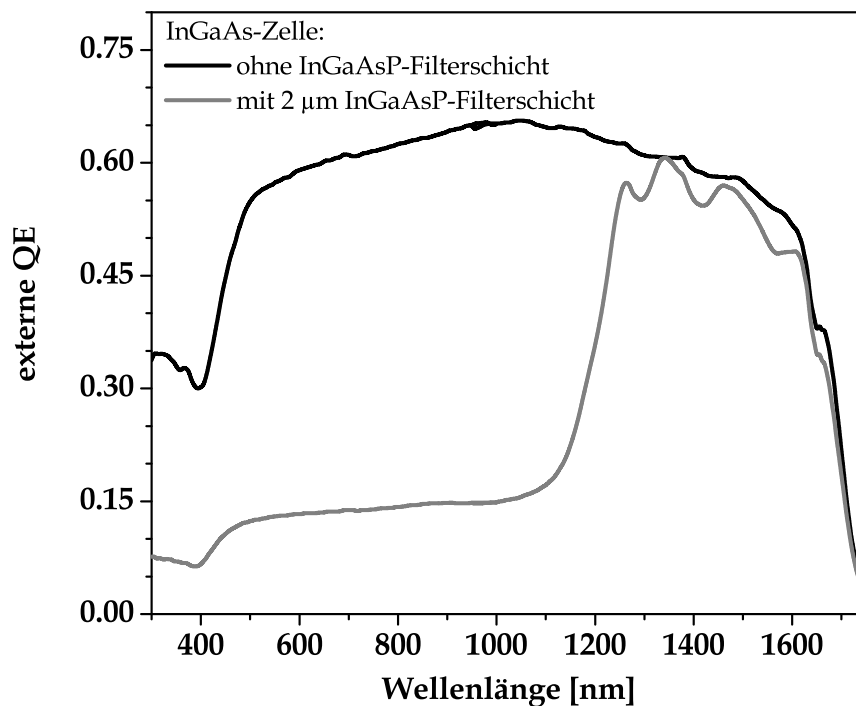


Abbildung 4.26: Externe Quanteneffizienz einer InGaAs-Solarzelle mit und ohne einer aufgewachsenen Filterschicht aus InGaAsP ( $E_g = 1,03\,\text{eV}$ ).

Abbildung 4.26 zeigt die externe Quanteneffizienz einer InGaAs-Zelle mit und ohne einer  $2\,\mu\text{m}$  dicken InGaAsP-Filterschicht. Oberhalb ihrer Bandlücke von  $1,03\,\text{eV}$



(unterhalb 1200 nm) absorbiert die InGaAsP-Schicht einen Großteil des Spektrums. Die EQE sinkt dort von etwa 0,60 auf unter 0,15. Unterhalb ihrer Bandlücke (oberhalb 1200 nm) ist ein oszillierendes Verhalten der EQE zu beobachten, was wahrscheinlich durch konstruktive und destruktive Interferenzen bei der Reflexion an der Grenzfläche zwischen der InGaAs-Zelle und der InGaAsP-Filterschicht hervorgerufen wurde. Die Werte der EQE lagen in diesem Bereich durch Absorptionsverluste etwas unter denen der InGaAs-Zelle ohne Filterschicht.

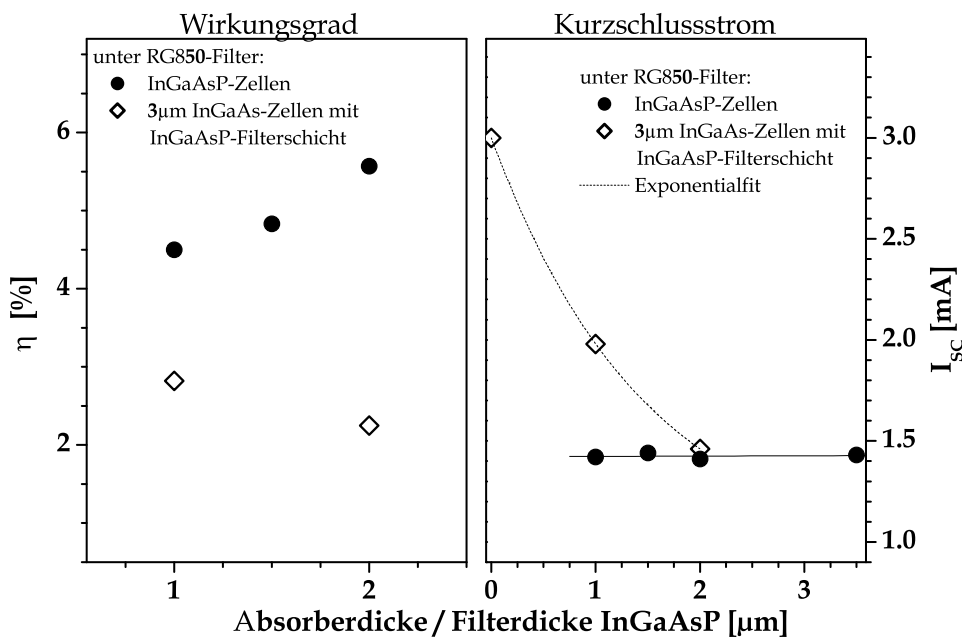


Abbildung 4.27: Wirkungsgrad und Kurzschlussstrom von Einzelsolarzellen aus InGaAsP und InGaAs mit einer aufgewachsenen Filterschicht aus InGaAsP ( $E_g = 1,03 \text{ eV}$ ), jeweils unter dem RG850-Filter gemessen.

Abbildung 4.27 zeigt sowohl den unter dem RG850-Filter gemessenen Wirkungsgrad und den Kurzschlussstrom von InGaAsP-Zellen als auch den von InGaAs-Zellen unter einer InGaAsP-Filterschicht. Unter diesen Bedingungen sollten die gemessenen Werte etwa denen der Teilzellen in der Tandemsolarzelle entsprechen, so dass die Summe ihrer Wirkungsgrade der Effizienz der Tandemzelle entsprechen sollte. Wie im rechten Teil der Abbildung 4.27 zu sehen ist, erreichte unter dem RG850-Filter eine mit  $2 \mu\text{m}$  InGaAsP gefilterte InGaAs-Zelle etwa den gleichen Strom wie

eine  $2\text{ }\mu\text{m}$  dicke InGaAsP-Einzelzelle. Für eine Tandemsolarzelle aus der Kombination von etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$  InGaAsP auf  $3\text{ }\mu\text{m}$  InGaAs war demnach die Stromanpassung zu erwarten. Für eine dünnere Topzelle produzierte die InGaAs-Zelle mehr Strom als die InGaAsP-Zelle. Mit einer Topzelle, deren Absorberschicht dicker als  $2\text{ }\mu\text{m}$  war, sollte es dann umgekehrt sein. Die Wirkungsgrade der Teilzellen (Abb. 4.27 links) betrugen für die Kombination der Tandemsolarzelle aus  $3\text{ }\mu\text{m}$  InGaAs +  $2\text{ }\mu\text{m}$  InGaAsP  $\eta = 2,25\%$  (InGaAs) und  $\eta = 5,60\%$  (InGaAsP), was zusammen fast 8% für die Effizienz der Tandemsolarzelle unter dem RG850-Filter ergeben sollte. Theoretische Werte für die Effizienzen der Teilzellen und der Tandemzelle waren bei *Zahler et al.* zu finden [10]. Demnach könnte mit einer InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzelle (gleiche Bandlücken wie hier) theoretisch unter einer GaAs-basierten oberen *Multi-junction*-Solarzelle eine Effizienz von fast 10% erreicht werden. Die Anteile der Teilzellen in Ref. [10] betrugen 3% für die InGaAs-Zelle und 7% für die InGaAsP-Zelle. Die hier gemessenen Werte von 2,25% und 5,60% wurden ohne Antireflexschicht (ARC) erreicht. Da jedoch bekannt ist, dass der für die Messungen in dieser Arbeit verwendete Sonnensimulator im IR-Bereich eine etwas zu hohe Intensität erzeugte, waren alle hier präsentierten Werte für die Leerlaufspannung, den Kurzschlussstrom und letztendlich auch für den Wirkungsgrad zu hoch, sind aber relevant für den Vergleich der Zellen untereinander. Durch frühere kalibrierte Messungen von Solarzellen am NREL sowie am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) konnte festgestellt werden, dass die hausintern gemessenen Kennwerte von Solarzellen mit kleinen Bandlücken ( $E_g \leq 1\text{ eV}$ ) etwa denen entsprachen, die an Zellen mit einer Antireflexschicht bei einer kalibrierten Messung erreicht wurden. Dies bedeutet, dass die zu hohen Werte der hausinternen Messungen durch das Fehlen einer Antireflexschicht etwa kompensiert werden ( $\eta_{\text{ohne ARC, hausintern}} \approx \eta_{\text{mit ARC, kalibriert}}$ ).

Die Leerlaufspannung der Tandemzelle ergibt sich im Idealfall aus der Summe der Leerlaufspannungen der Teilzellen. Diese betrug für eine  $3\text{ }\mu\text{m}$  dicke InGaAs-Zelle unter einer  $2\text{ }\mu\text{m}$  dicken InGaAsP-Filterschicht 292 meV und für eine  $2\text{ }\mu\text{m}$  dicke InGaAsP-Zelle 576 meV. Dadurch war für die Tandemzelle unter dem RG850-gefilterten Spektrum eine Leerlaufspannung von etwa 870 meV zu erwarten. Für den Kurzschlussstrom der Tandemsolarzelle sollte im stromangepassten Fall ein Wert von etwa 1,5 mA möglich sein, wie er auch mit der InGaAsP-Einzelzelle erreicht werden konnte (Abb. 4.27).

In Abbildung 4.28 sind auf der linken Seite die bei den Tandemzellen erreichten Leerlaufspannungen in Abhängigkeit der Absorberdicke der Topzelle dargestellt.

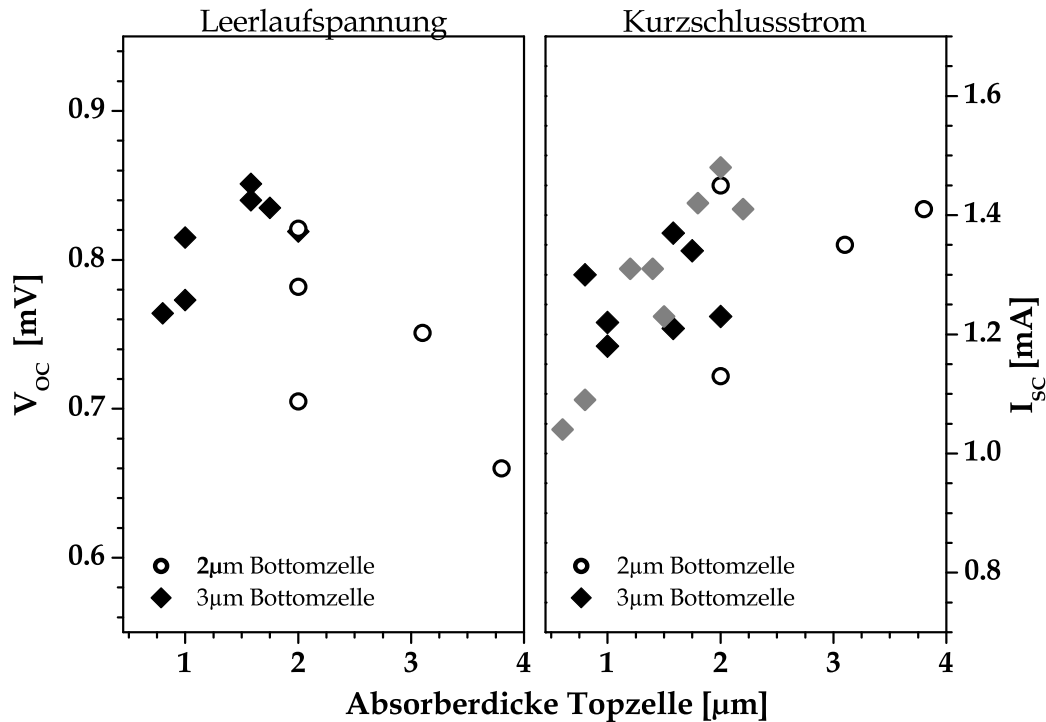


Abbildung 4.28: Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom der Tandemsolarzellen in Abhängigkeit der Absorberdicke der Topzelle, jeweils unter dem RG850-Filter gemessen.

Der bisher höchste Wert von 851 meV wurde für eine 1,6  $\mu\text{m}$  dicke Topzelle erreicht, was nicht ganz dem erwarteten Wert von 870 meV entsprach. Tendenziell war ein Anstieg der Leerlaufspannung für eine steigende Absorberdicke der Topzelle im Aufbau der Tandemsolarzellen mit einer 3  $\mu\text{m}$  InGaAs-Bottomzelle zu beobachten. Die Kurzschlussströme der Tandemzellen (Abb. 4.28 rechts) stiegen ebenfalls mit zunehmender Absorberdicke der Topzelle. Mit 1,48 mA wurde der höchste Wert in einer Tandemzelle mit einer 2,0  $\mu\text{m}$  dicken Absorberschicht der Topzelle erzielt. Somit konnte der erwartete Kurzschlussstrom der Tandemzelle von etwa 1,5 mA erreicht werden.

Für die gemessenen Kurzschlussströme in Abbildung 4.28 wurden wesentlich mehr Messwerte als für die Leerlaufspannungen dargestellt. Der Grund dafür ist, dass die Kenndaten der Solarzellen Schwankungen unterlagen, die durch unzureichende ohmsche Kontakte und den damit verbundenen ohmschen Verlusten verursacht wurden. Ein Heizschritt nach dem Aufdampfen der Metalle für die Kontakte wurde generell vermieden. Für die Ausbildung von ohmschen Kontakten war das

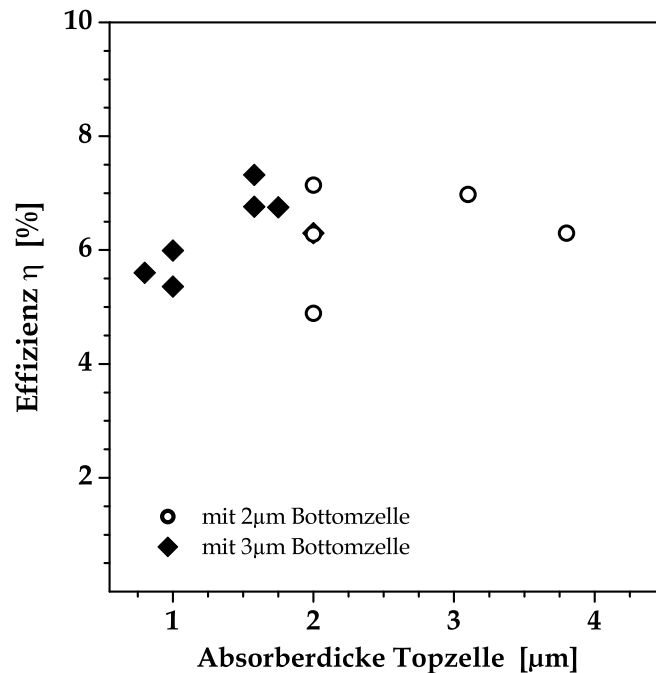


Abbildung 4.29: Wirkungsgrad der InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzellen in Abhängigkeit der Absorberdicke der Topzelle, jeweils unter dem RG850-Filter gemessen.

Heizen jedoch nötig, führte aber zum Eindiffundieren der Metalle des Frontkontaktes in den dicht darunterliegenden p/n-Übergang und somit zur Degradation der Solarzellen. Abhilfe konnte eine Kontaktschicht aus einigen  $100 \mu\text{m}$  InGaAs schaffen, die sich nur zwischen der InP-Fensterschicht und den Metallbahnen des Frontkontaktes befand. Sie musste nach dem *lift-off* (s. Abschnitt A.1) der Frontkontakte mit einer selektiven Ätzlösung in den Bereichen, die nicht durch die Kontaktbahnen abgedeckt waren, entfernt werden. Diese Prozessierungsschritte konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr ausgearbeitet werden, so dass alle hier gezeigten Messungen an Solarzellen ohne zusätzliche Kontaktschicht gemacht wurden. Beim darauffolgenden Heizen würde das Eindiffundieren der Metalle in den Halbleiter die Ausbildung der ohmschen Kontakte fertig stellen, ohne dabei den p/n-Übergang zu beeinträchtigen. Ohne ein Heizen hatte man sowohl mit als auch ohne Kontaktschicht ohmsche Verluste zu beklagen. Besonders großen Einfluss nahmen diese Verluste auf den Füllfaktor und die Leerlaufspannung. Der Kurzschlussstrom war zwar auch be-

einträchtigt, unterlag aber deutlich geringeren Schwankungen. Deshalb sind für den Kurzschlussstrom die Messwerte aller Tandemsolarzellen dargestellt, während für die Leerlaufspannung nur Werte von Zellen mit geringen ohmschen Verlusten, erkennbar an guten Füllfaktoren, eingezeichnet wurden.

In Abbildung 4.29 wurde der Wirkungsgrad der Tandemzellen in Abhängigkeit der Absorberdicke der Topzelle aufgetragen. Auch hier war tendenziell ein Anstieg der Effizienz mit dicker werdender Topzelle im Bereich  $d < 2\mu\text{m}$  zu beobachten. Als höchster Wert für die Effizienz konnte 7,32% für eine Topzelldicke von  $1,6\mu\text{m}$  und einer Bottomzelldicke von  $3\mu\text{m}$  gemessen werden. Die erwarteten 8% wurden somit bisher noch nicht erreicht. Da für die Tandemzellen mit einer  $3\mu\text{m}$  dicken Bottomzelle lediglich ein Anstieg, jedoch kein Maximum des Wirkungsgrades mit steigender Absorberdicke der Topzelle zu verzeichnen war, können mit Topzelldicken von mehr als  $2\mu\text{m}$  sicher noch höhere Wirkungsgrade erreicht werden. Die Absorberdicke der Topzelle wurde bisher nur im Bereich  $0,8\text{--}2,0\mu\text{m}$  variiert, weil nach den Ergebnissen der theoretischen und experimentellen Abschätzungen (siehe oben) dort die Stromanpassung zu erwarten war. Die I-U-Charakteristiken zweier Tandemzellen mit unterschiedlich dicker Absorberschicht in der Topzelle sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Die Tandemsolarzelle mit der dickeren Topzelle ( $1,6\mu\text{m}$ ) wies bei allen Kenndaten erwartungsgemäß höhere Werte auf.

In Abschnitt 4.3.1 konnte festgestellt werden, dass im Tunnelkontakt eine schärfere Grenzfläche zwischen der InGaAs- und der GaAsSb-Schicht durch das Wachstum des GaAsSb auf der III-reichen,  $(4 \times 2)$ -rekonstruierten InGaAs-Oberfläche erreicht wurde („III-reiche Präparation“). Da diese Erkenntnis erst zu einem sehr späten Zeitpunkt dieser Arbeit erlangt wurde, sind alle Tandemsolarzellen, deren Messwerte hier präsentiert wurden, mit der herkömmlichen Präparation des GaAsSb auf As-reichem InGaAs gewachsen worden („As-reiche Präparation“).

Ein erster Vergleich zweier Tandemzellen mit unterschiedlich präparierten Tunnelkontakten konnte dennoch realisiert werden. Die gemessenen I-U-Kurven und die daraus bestimmten Kenngrößen werden in Abbildung 4.31 miteinander verglichen. Für die „III-reiche Präparation“ war zwar die Leerlaufspannung der Tandemzelle größer, der Kurzschlussstrom war jedoch kleiner als bei der „As-reichen Präparation“. Bei den Füllfaktoren wurde nur ein geringer Unterschied zugunsten der „III-reichen Präparation“ beobachtet. Die Wirkungsgrade der beiden Tandemzellen sind nahezu identisch. Die schlechten Füllfaktoren und die deshalb geringen Leerlaufspannungen bei beiden Tandemzellen waren auf das bereits angesprochene Problem

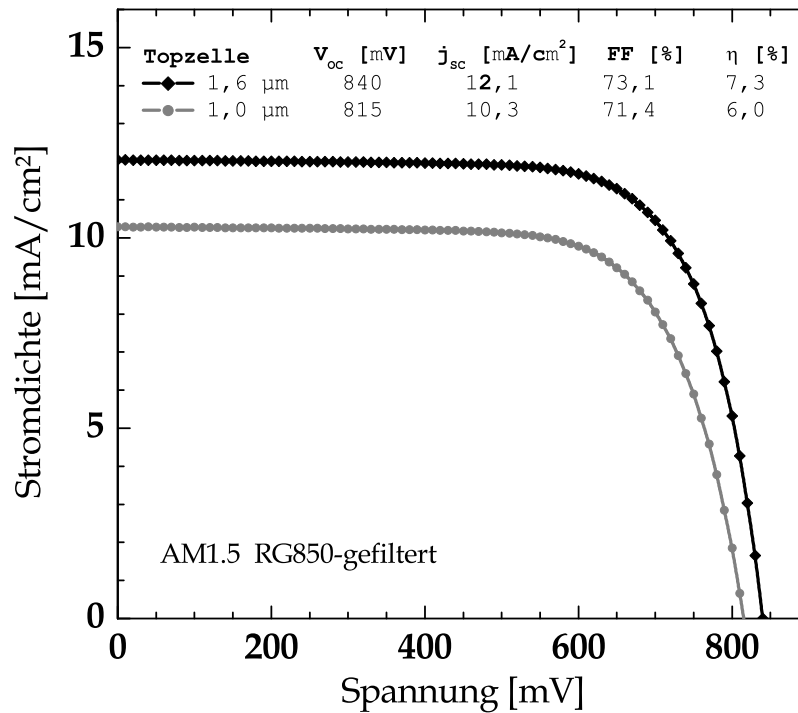


Abbildung 4.30: I-U-Messung zweier InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzellen mit unterschiedlicher Absorberdicke in der Topzelle. Die zugehörigen Kenndaten sind aufgelistet.

der schlechten ohmschen Kontakte und den damit verbundenen ohmschen Verlusten zurückzuführen. Weitere vergleichende aber besser prozessierte Tandemsolarzellen sind nötig, um die Auswirkungen der besseren Grenzflächenpräparation auf die Leistungsmerkmale der Solarzellen abbilden zu können.

Alle angesprochenen Verbesserungen, die zur Steigerung des Wirkungsgrades beitragen könnten, sind hier zusammenfassend aufgelistet:

1. Absorberschichtdicke  $d$  der InGaAsP-Topzelle vergrößern ( $d > 2\mu\text{m}$ )
2. Bessere Präparation des ohmschen Kontaktes auf der Substratrückseite (durch vorheriges Abätzen oder Schleifen)
3. Wachstum einer InGaAs-Kontaktschicht auf die InP-Fensterschicht
4. III-reiche Präparation beim Wachstum des Tunnelkontakts

Der erste Punkt betrifft die wahrscheinlich noch nicht erreichte Stromanpassung in der Tandemzelle für Absorberdicken von  $d < 2\mu\text{m}$  in der Topzelle. Punkt 2

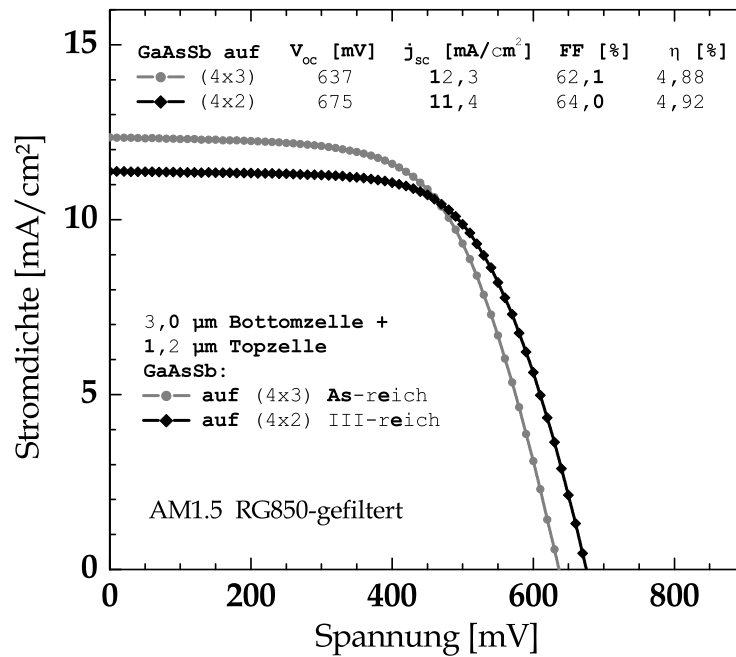


Abbildung 4.31: I-U-Messung zweier InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzellen mit gleicher Absorberdicke der Topzelle, aber unterschiedlicher Präparation des Tunnelkontaktes. Die zugehörigen Kenndaten sind aufgelistet.

und 3 beziehen sich auf die Verbesserung der rück- und vorderseitigen ohmschen Kontakte. Die Rückseite des Substrats verarmt während des Wachstums sowohl an Phosphor als auch an Zink. Um einen ohmschen Rückkontakt zu erhalten, sollten vor dem Aufdampfen des rückseitigen Metallkontakts einige  $\mu\text{m}$  von der Rückseite des Substrats durch Abätzen oder Abschleifen entfernt werden. Um das Eindiffundieren von Metallatomen des Frontkontakts in den p/n-Übergang zu vermeiden, muss eine Kontaktschicht, z.B. 300 nm hochdotiertes InGaAs ( $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), zwischen der InP-Fensterschicht und dem Metallkontakt verwendet werden. Ob der vierte Punkt eine Steigerung der Effizienz der Tandemzellen bewirkt, muss noch gezeigt werden.

Ein Vergleich der besten hier erzielten Ergebnisse ( $\eta = 7,3\%$  unter einem RG850-gefilterten AM1.5-Spektrum) mit Literaturwerten war nur eingeschränkt möglich, da es bisher keine Veröffentlichung zu einer solchen Tandemsolarzelle gibt, die experimentell verwirklicht wurde. Bei *Zahler et al.* wurde für eine InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzelle ein theoretischer Wirkungsgrad von 9,9% unter einem GaAs-

gefilterten AM1.0-Spektrum angegeben [10]. Die praktisch erreichbare Effizienz dieser Tandemzelle wurde, basierend auf einem Verlust von 15% durch Serien- und Parallelwiderstände, auf 8,4% abgeschätzt. Ein ganz anderer Vergleich konnte mit der in der aktuellen Weltrekord-Tripelsolarzelle eingesetzten Germanium-Bottomzelle gezogen werden [9]. In dieser aus den Absorbern Ge, GaAs und InGaP bestehenden *Multi-junction*-Solarzelle wird der Spektralbereich unterhalb der Bandlücke des GaAs einzig und allein durch die Germaniumzelle genutzt. Die gleiche „Aufgabe“ hatte die hier entwickelte Tandemsolarzelle aus InGaAs/InGaAsP. Aus Messungen in Ref. [12] konnte für die Germaniumzelle innerhalb der Tripelzelle ein Wirkungsgrad von 4,6% unter AM0-Bedingungen bestimmt werden, der somit im Vergleich zu dem für die InGaAs/InGaAsP-Tandemzelle in dieser Arbeit erzielten Wirkungsgrad von über 7% deutlich niedriger ist.



# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Präparation und den Untersuchungen der Grenzflächen einer InP(100)-basierten III-V-Tandemsolarzelle mit den Absorbern InGaAs und InGaAsP. Zu den zu lösenden Aufgaben zählte die Charakterisierung verschieden präparierter InGaAs-Oberflächen, das Wachstum von GaAsSb auf ihnen und die Entwicklung und Vermessung der fertigen Tandemsolarzelle mit einem neuartigen Tunnelkontakt aus den III-V-Verbindungshalbleitern InGaAs und GaAsSb. Die III-V-Halbleiterschichten wurden mit der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOCVD) einkristallin auf einem InP(100)-Substrat gitterangepasst abgeschieden. Die *in-situ* Untersuchungen der MOCVD-Präparation erfolgten mit Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS). Nach einem kontaminationsfreien Transfer aus dem MOCVD-Reaktionsgefäß ins Ultrahochvakuum (UHV) wurden die Grenzflächen mit Photoelektronenspektroskopie (UPS und XPS) und per niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) vermessen. Dabei wurde der Einfluss der Oberflächenrekonstruktion des InGaAs auf den Aufbau der InGaAs/GaAsSb-Grenzfläche untersucht. Außerdem wurde innerhalb der Tandemsolarzelle im Bereich des Tunnelkontakts das Wachstum einer InP-Barrierschicht auf der GaAsSb-Schicht verbessert. Mit den daraus erlangten Erkenntnissen wurden erste Tandemsolarzellen gewachsen und deren Kenngrößen mit Hilfe eines Sonnensimulators bestimmt.

Als Quellsubstanzen für die Herstellung der III-V-Halbleiterschichten dienten ausschließlich nicht-gasförmige, sogenannte alternative, d.h. weniger toxische, Precursoren wie Tertiärbutylphosphin (TBP) und Tertiärbutylarsin (TBAs). Zunächst wurden verschiedene homoepitaktische Schichten aus InGaAs, InGaAsP und GaAsSb präpariert, um die Gitteranpassung zum InP(100)-Substrat zu realisieren. Außerdem wurden die für die Solarzellen benötigten p- und n-Dotierungskonzentrationen eingestellt, welche mit C-V-Profilmessungen bestimmt wurden. Beim Wachstum des quaternären InGaAsP wurde das Mischungsverhältnis

variiert, um die anvisierte Bandlücke von 1,03 eV zu erhalten.

Für die Präparation der InGaAs/GaAsSb-Grenzfläche wurden im nächsten Schritt erstmals verschiedene MOCVD-präparierte InGaAs-Oberflächen genau untersucht. Dazu wurde die As-reichste InGaAs-Oberflächenrekonstruktion im MOCVD-Reaktionsgefäß in einer reinen Wasserstoffatmosphäre von 300°C auf 700°C geheizt. Dabei waren deutliche Änderungen des *in-situ* gemessenen RAS-Signals bei 390°C und etwa 500°C zu beobachten. Anschließend wurden InGaAs-Proben auf die gleiche Art und Weise präpariert, wobei das Heizen nicht mehr bis 700°C erfolgte, sondern an drei markanten Stellen bei verschiedenen Temperaturen abgebrochen wurde. Die auf diese Weise erhaltenen Proben wurden dann im UHV mit LEED charakterisiert und es konnten in Abhängigkeit von der Heiztemperatur drei Rekonstruktionen der InGaAs-Oberfläche beobachtet werden:  $T < 390^\circ\text{C}$  ( $4 \times 3$ ),  $390^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$  ( $2 \times 4$ ) und  $T > 500^\circ\text{C}$  ( $4 \times 2$ )/ $c(8 \times 2)$ . Die ( $4 \times 2$ )/ $c(8 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche zeigte gegenüber den beiden anderen Rekonstruktionen im LEED-Bild wesentlich intensivere und schärfere Reflexe, was auf größere Bereiche atomarer Ordnung schließen ließ. Anhand von XPS-Messungen wurde das As/(In+Ga)-Verhältnis auf den drei verschieden rekonstruierten Oberflächen verglichen. Die ( $4 \times 3$ )-rekonstruierte Oberfläche wies dabei das höchste As/(In+Ga)-Verhältnis auf. Für Heiztemperaturen von über 600°C konnte durch die XPS-Messungen eine Segregation des Indiums an der Oberfläche beobachtet werden. UP-Spektren der drei Oberflächen indizierten, dass die Valenzbandzustände der ( $4 \times 2$ )/ $c(8 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche im Vergleich zu den beiden anderen Rekonstruktionen am schärfsten ausgebildet waren, was im Einklang mit den beobachteten LEED-Reflexen der drei Oberflächen stand. Für alle drei Oberflächenrekonstruktionen wurde ein Oberflächenzustand beobachtet, der bei der ( $4 \times 3$ )-Rekonstruktion energetisch etwa 0,2 eV über dem Valenzbandmaximum lag und bei den beiden anderen Oberflächen mit der energetischen Lage des Valenzbandmaximums zusammenfiel. Als nächstes wurde die Präparation von GaAsSb auf den drei verschiedenen Oberflächen des InGaAs analysiert. Beim *in-situ* gemessenen RA-Spektrum der GaAsSb-Schicht war ein unterschiedlicher Verlauf für die Präparation auf der ( $4 \times 3$ )-rekonstruierten InGaAs-Oberfläche im Vergleich zu den Präparationen auf den beiden anderen Oberflächen erkennbar. Während bei der Charakterisierung der drei Grenzflächenpräparationen im UHV die LEED-Bilder der As-terminierten GaAsSb-Oberfläche keine qualitativen Unterschiede erkennen ließen, konnte anhand der XP-Spektren ein zu geringer Sb-Anteil in den ersten Monolagen beim Wachs-

tum der GaAsSb-Schicht auf der  $(4 \times 3)$ -rekonstruierten InGaAs-Oberfläche festgestellt werden. Im nächsten Schritt wurde die Präparation der InP-Barriereschicht der Tandemsolarzelle auf der GaAsSb-Schicht untersucht. Wegen der unterschiedlichen Wachstumstemperaturen von  $500^\circ\text{C}$  für die GaAsSb-Schicht und von  $600^\circ\text{C}$  für die folgende Struktur der InGaAsP-Topzelle war eine Temperaturänderung während des Wachstums der Tandemsolarzelle nötig. Diese konnte vor, nach oder während des Wachstums der InP-Barriereschicht erfolgen. Durch den Vergleich der *in-situ* gemessenen RA-Spektren beim Wachstum der Topzelle mit einem Referenzspektrum konnte das Heizen *während* des InP-Wachstums an dieser Stelle als beste Präparationsmethode beurteilt werden.

Es wurden komplette Tandemsolarzellen aus InGaAs ( $E_g = 0,73\text{ eV}$ ) und InGaAsP ( $E_g = 1,03\text{ eV}$ ) mit unterschiedlich dicken Absorberschichten hergestellt und deren Kenndaten mit einem Sonnensimulator bestimmt und miteinander verglichen. Auf diese Weise sollten die Schichtdicken für eine optimale Stromanpassung der beiden Teilzellen realisiert werden. Die Absorberschichtdicke der InGaAsP-Topzelle wurde im Bereich  $0,8$  bis  $2,0\text{ }\mu\text{m}$  variiert, wodurch die Stromanpassung jedoch nicht erreicht werden konnte. Dafür schienen Topzelldicken von mehr als  $2,0\text{ }\mu\text{m}$  nötig zu sein. Im Rahmen dieser Arbeit konnte noch nicht eindeutig bestimmt werden, welchen Einfluss die unterschiedlichen Präparationen der InGaAs/GaAsSb-Grenzfläche auf den Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle hatten.

Der höchste Wirkungsgrad der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Tandemsolarzellen betrug  $\eta = 7,3\%$  unter einem gefilterten Sonnenspektrum, welches eine GaAs(100)-basierte *Multi-junction*-Solarzelle mit großen Bandlücken ( $E_g \geq 1,4\text{ eV}$ ) simulierte. Die Kombination einer solchen *Multi-junction*-Solarzelle mit der hier entwickelten InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzelle könnte in der Zukunft eine Effizienz von deutlich über  $40\%$  erreichen. Im Vergleich mit dem Wirkungsgrad von  $4,6\%$  einer Germaniumsolarzelle innerhalb einer Ge/GaInAs/InGaP-Tripelsolarzelle [12] waren die hier erreichten Konversionseffizienzen von bis zu  $7,3\%$  bereits deutlich besser.

Verbesserungen des Wirkungsgrades der InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzelle können künftig noch durch zu verbessernde ohmsche Kontakte auf der Vorder- und auf der Rückseite der Solarzelle erzielt werden. Eine Verbesserung der Stromanpassung beider Teilzellen bei einer Absorberschichtdicke der InGaAsP-Topzelle von über  $2,0\text{ }\mu\text{m}$  verspricht ebenfalls eine Steigerung der Konversionseffizienz, so dass Werte von über  $8\%$  unter dem gefilterten Sonnenspektrum in Aussicht sind.



# Anhang A

## Anhang

### A.1 Prozessschritte der Photolithographie

Zunächst wurde auf die epitaktisch abgeschiedene Schichtstruktur der Solarzelle mittels Spincoating der Photolack (S1818, Fa. Shipley) sehr gleichmäßig aufgetragen. 30-minütiges Ausheizen bei 95°C entfernte überschüssiges Lösungsmittel aus dem Lack. Durch die Photomasken mit den Mesa-Strukturen wurde der Photolack zunächst mit UV-Licht 30s belichtet und dann für 20s entwickelt (mit MP351). Für eine verbesserte Haltbarkeit des Lackes beim folgenden Ätzprozess wurde dieser zuvor durch erneutes Ausheizen (30 min bei 110°C) gehärtet. Das Ätzen der Mesa-Strukturen erfolgte mit einer Lösung aus  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis 3:1:1, welche InGaAs, InGaAsP, GaAsSb und InP mit unterschiedlichen Ätzratenätzt. Danach wurde der rückseitige Kontakt (Rückseite = vom Licht abgewandte Seite) im Vakuum mit einem Elektronenstrahlverdampfer aufgebracht. Der Photolack auf den Mesa-Strukturen wurde erst danach mit Aceton abgelöst, um die Strukturen während des Aufdampfens des Rückkontaktes noch zu schützen.

Im Gegensatz zum rückseitigen Kontakt, soll der vorderseitige Kontakt (auf der dem Licht zugewandten Seite der Solarzelle) nicht die gesamte Fläche der Zelle abdecken. Deshalb wurde hier die sogenannte „*lift-off*“-Technik“ verwendet. Dafür wurde der erneut aufgebrachte Photolack mit einer Photomaske mit einem Muster für Kontakt-Grids (s. Abb. 3.14) belichtet und entwickelt. Der belichtete Teil des Lackes (= Position der Kontakte) wurde abgelöst und die Probe im Vakuum mit den Metallen für den vorderseitigen Kontakt bedampft. Anschließend wurde die Probe in Aceton gelegt, wodurch sich der unbelichtete Teil des Photolackes mit dem Metall ablöst und nur die Metall-Grids des Frontkontaktes auf der Zelle verbleiben.

## A.2 InGaAsP

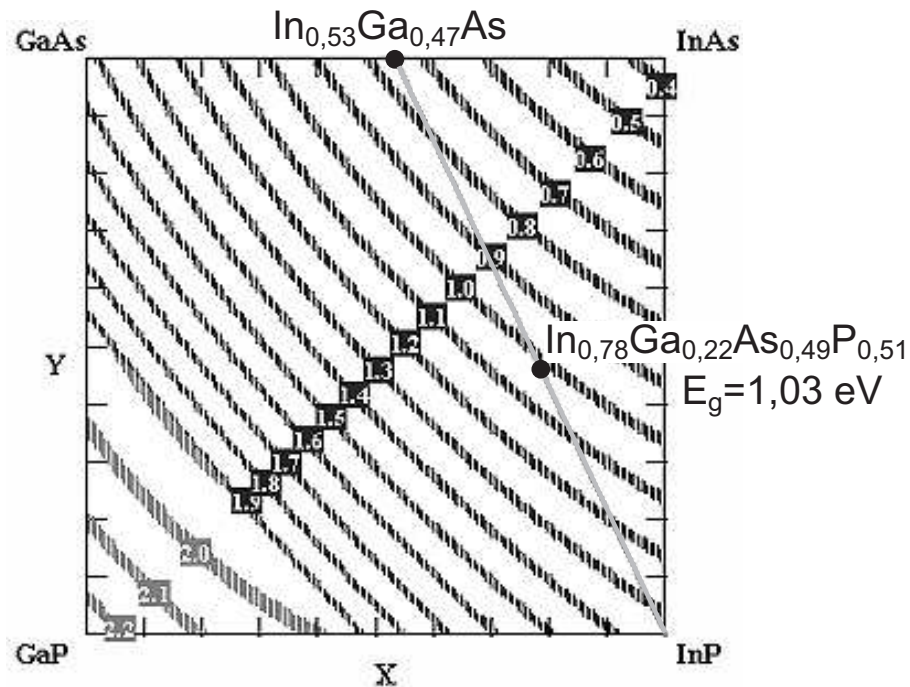


Abbildung A.1: Mischungsquadrat von GaAs, InAs, GaP und InP mit den sich ergebenden Bandlücken für die ternären (=Rand) und quaternären Verbindungen. Die Gitteranpassung zu InP ist durch die graue Linie dargestellt.

### A.3 Simulation der EQE für InGaAsP-Solarzellen

Von *S.M. Sze* [23] wurden für die Berechnung der externen Quanteneffizienz einer n/p-Solarzelle (n-dotierte Schicht ist dem Licht zugewandt) folgende Formeln verwendet:

$$EQE(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{eF(\lambda)}$$

$$J(\lambda) = J_p(\lambda) + J_n(\lambda) + J_{dr}(\lambda)$$

$$J_p = \left[ \frac{eF(1-R)\alpha L_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1} \right] \times \left[ \frac{\left( \frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha L_p \right) - e^{-\alpha x_j} \left( \frac{S_p L_p}{D_p} \cosh \frac{x_j}{L_p} + \sinh \frac{x_j}{L_p} \right)}{\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh \frac{x_j}{L_p} + \cosh \frac{x_j}{L_p}} - \alpha L_p e^{-\alpha x_j} \right]$$

$$J_n = \left[ \frac{eF(1-R)\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} e^{-\alpha(x_j+W)} \right] \times \left[ \alpha L_n - \frac{\frac{S_n L_n}{D_n} \left( \cosh \frac{H'}{L_n} - e^{-\alpha H'} \right) + \sinh \frac{H'}{L_n} + \alpha L_n e^{-\alpha H'}}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh \frac{H'}{L_n} + \cosh \frac{H'}{L_n}} \right]$$

$$J_{dr} = eF(1-R) e^{-\alpha x_j} [1 - e^{-\alpha W}]$$

Um die simulierten QE-Kurven mit den experimentell gemessenen zu vergleichen, musste die Absorption der einfallenden Strahlung in der InP-Fensterschicht berücksichtigt werden:

$$EQE_{Zelle}(\lambda) = EQE_{InGaAsP}(\lambda) \cdot e^{-\alpha_{InP} \cdot d_{cap}}$$

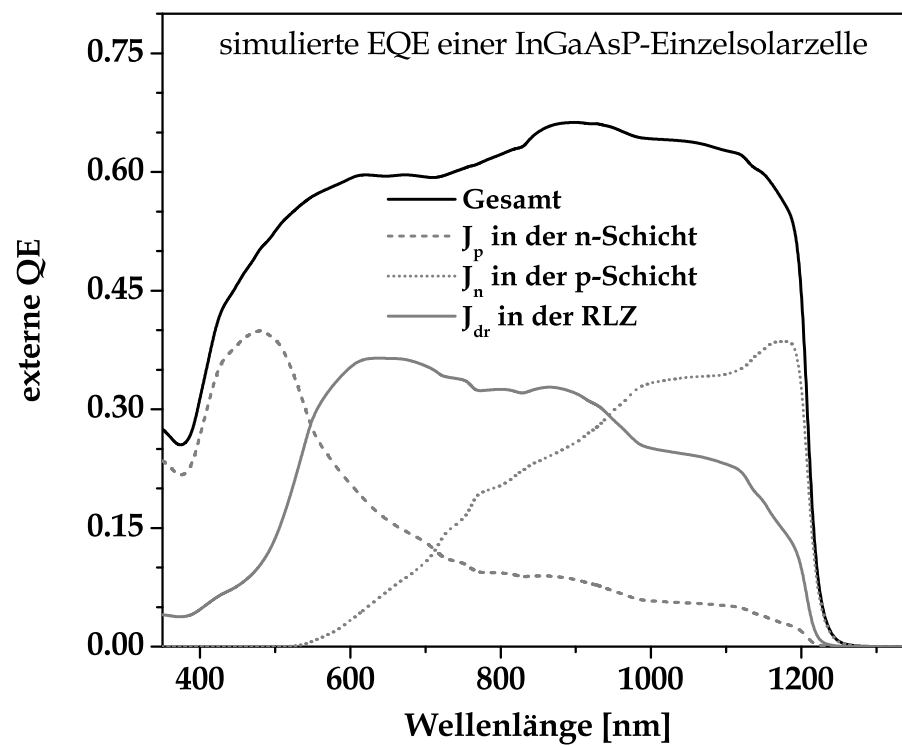


Abbildung A.2: Simulierte externe Quanteneffizienz einer InGaAsP-Solarzelle



Tabelle A.1: Verwendete Parameter für die Simulation der EQE von InGaAsP-Einzelsolarzellen

	Bezeichnung	Wert
$J(\lambda)$	Photostromdichte der Solarzelle	
$J_p(\lambda)$	Photostromdichte der Löcher in der n-dot. Schicht am Ende der RLZ	
$J_n(\lambda)$	Photostromdichte der Elektronen in der p-dot. Schicht am Ende der RLZ	
$J_{dr}(\lambda)$	innerhalb der Raumladungszone generierter Photostrom	
$F(\lambda)$	Anzahl einfallender Photonen ( $cm^{-2} s^{-1} \Delta\mu^{-1}$ )	AM1.5d
$R(\lambda)$	Reflektivität der Zelloberfläche	s.Abb. 3.16 li.
$\alpha(\lambda)$	Absorptionskoeffizient von InGaAsP mit $E_g=1,03$ eV	aus [106, 107]
$\alpha_{InP}(\lambda)$	Absorptionskoeffizient von InP	aus [40, 112]
$e$	Elementarladung	$1,6 \times 10^{-19}$ C
$L_p$	Diffusionslänge der Löcher in der n-dot. Schicht	300 nm
$L_n$	Diffusionslänge der Elektronen in der p-dot. Schicht	$3 \mu m$ [30, 31]
$D_p$	Diffusionskonstante der Löcher in der n-dot. Schicht	$5 cm^2/s$
$D_n$	Diffusionskonstante der Elektronen in der p-dot. Schicht	$50 cm^2/s$ [43]
$S_p$	OF-Rekombination der Löcher in der n-dot. Schicht	$1 \times 10^4 cm/s$
$S_n$	OF-Rekombination der Elektronen in der p-dot. Schicht	$3 \times 10^7 cm/s$
$n$	Ladungsträgerdichte in der n-dotierten Schicht	$5 \times 10^{18} cm^{-3}$
$p$	Ladungsträgerdichte in der p-dotierten Schicht	$5 \times 10^{16} cm^{-3}$
$d_{cap}$	Dicke der InP-Fensterschicht	9 nm
$d_n$	Dicke der n-dotierten Schicht	31 nm
$d_p$	Dicke der p-dotierten Schicht	1,0-3,5 $\mu m$
$w_n$	Breite der Raumladungszone in der n-dotierten Schicht	1,7 nm
$w_p$	Breite der Raumladungszone in der p-dotierten Schicht	1,7 $\mu m$
$W$	Gesamtbreite der Raumladungszone $w_n + w_p$	1,7 $\mu m$
$x_j$	Breite der n-dot. Schicht abzüglich der RLZ ( $d_n - w_n$ )	29,3 nm
$H'$	Breite der p-dot. Schicht abzüglich der RLZ ( $d_p - w_p$ )	0,83-3,33 $\mu m$



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstruktur des <i>fcc</i> -Gitters und 1. BRILLOUIN-Zone . . . . .	6
2.2	Bandlückenenergien in Abhängigkeit der Gitterkonstanten für alle binären III-V Halbleiter . . . . .	7
2.3	Oberflächeneinheit zelle und Rekonstruktion . . . . .	10
2.4	Volumen-BRILLOUIN-Zone und Oberflächen-BRILLOUIN-Zone der (100)-Oberfläche . . . . .	12
2.5	ANDERSON-Modell . . . . .	14
2.6	Bandverlauf am p-InP / p-InGaAs Heterokontakt . . . . .	15
2.7	Potentialverlauf am p/n-Übergang . . . . .	18
2.8	I-U-Kennlinie eines p/n-Überganges mit und ohne Beleuchtung . . . . .	19
2.9	Elektronische Bandstruktur von GaAs und InAs . . . . .	20
2.10	Volumenzustandsdichte von InAs . . . . .	21
2.11	Sonnenspektren AM0, AM1.5g und AM1.5d . . . . .	24
2.12	Ersatzschaltbild einer Solarzelle . . . . .	27
2.13	I-U-Kennlinie einer Solarzelle . . . . .	28
2.14	Zellstruktur einer InGaAs Einzelsolarzelle . . . . .	29
2.15	Theoretischer Wirkungsgrad einer <i>Multi-junction</i> -Solarzelle in Abhängigkeit der Anzahl der Teilzellen . . . . .	30
2.16	Neuer Ansatz für eine <i>Multi-junction</i> -Solarzelle . . . . .	31
2.17	Bandschema einer Tunnel diode . . . . .	32
3.1	Aufbau der MOCVD mit UHV-Transfersystem . . . . .	34
3.2	Flussschema einer standardmäßigen MOCVD-Quellenkonfiguration . . . . .	36
3.3	Schema des spektroskopischen Systems EpiRAS200 der Firma LayTec . . . . .	38
3.4	RA-Spektren - verschiedene Materialien und Dotierungen . . . . .	40
3.5	RA-Spektren - verschiedene Temperaturen und Dotierungen . . . . .	41
3.6	Prinzip der Photoemission . . . . .	42
3.7	Mittlere inelastische freie Weglänge von Elektronen . . . . .	45
3.8	Brechung des Elektrons an der Kristalloberfläche . . . . .	46

3.9	Lokalisierung der Peaks in einem UP-Spektrum über die 2. Ableitung	47
3.10	Konstruktion der BRAGG-Bedingung mit Hilfe der EWALD-Kugel	48
3.11	LEED-Bilder von InGaAs und GaAsSb	49
3.12	HR-XRD Messungen an InGaAs-Schichten	51
3.13	C-V-Profil - Dotierprofil und p/n-Übergang	54
3.14	Photolithographie: Kontaktdesign	56
3.15	I-U-Kennlinien von Solarzellen aus InGaAs und InGaAsP	58
3.16	Externe Quanteneffizienz, Reflektivität und interne QE	60
3.17	Gitteranpassung von GaAsSb	62
3.18	Zinkdotierungen verschiedener III-V-Halbleiter	63
3.19	Siliziumdotierungen verschiedener III-V-Halbleiter	64
4.1	Schichtstruktur der InGaAs/InGaAsP-Tandemzelle	66
4.2	Schichtstruktur der Einzelzellen aus InGaAs und InGaAsP	68
4.3	$\eta$ , $V_{oc}$ und $I_{sc}$ der Einzelzellen	69
4.4	EQE von InGaAsP-Zellen	70
4.5	Vergleich von Simulation und Messung der EQE	71
4.6	EQE mit und ohne Antireflexschicht	73
4.7	Simulation des Bandschemas der Tunneldiode	75
4.8	RAS Colorplot einer InGaAs(100)-Oberfläche	78
4.9	RA Spektren und LEED-Bilder der drei InGaAs-OF-Rekonstruktionen	80
4.10	Atomare Modelle einer $(4 \times 3)$ -rekonstruierten InGaAs-Oberfläche	81
4.11	Atomare Modelle einer $(2 \times 4)$ -rekonstruierten InGaAs-Oberfläche	82
4.12	Atomares Modell einer $(4 \times 2)$ -rekonstruierten InGaAs-Oberfläche	82
4.13	XP-Übersichtsspektrum von InGaAs	83
4.14	XP Spektren der Rumpfniveaus, gemessen an den drei InGaAs-OF-Rekonstruktionen	86
4.15	Transientes RAS-Signals bei 2,42 eV für die InGaAs-Oberfläche	88
4.16	Freies Elektronenband entlang $\Gamma$ - $\Delta$ -X	90
4.17	Winkelintegration in der VBZ bzw. OFBZ	91
4.18	Valenzbandspektren der $(4 \times 3)$ -rekonstruierten OF von InGaAs(100)	92
4.19	Valenzbandspektren der $(2 \times 4)$ -rekonstruierten OF von InGaAs(100)	93
4.20	Valenzbandspektren der $(4 \times 2)$ -rekonstruierten OF von InGaAs(100)	94
4.21	Bandstruktur von InGaAs entlang $\Gamma$ X	95
4.22	RA Spektren von 2 nm GaAsSb auf InGaAs	97

---

4.23	GaAsSb: Vergleich der As 3d und Sb 4d Rumpfniveaus und LEED-Bild	98
4.24	RA-Spektren von jeweils 50 nm InGaAsP . . . . .	102
4.25	Zeitlicher Verlauf des totalen Reflektivitätssignals beim Wachstum von InGaAsP . . . . .	103
4.26	EQE einer InGaAs-Solarzelle mit und ohne InGaAsP-Filterschicht . .	106
4.27	Wirkungsgrad und Kurzschlussstrom von Einzelzellen aus InGaAsP und InGaAs . . . . .	107
4.28	Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom der Tandemzellen . . . . .	109
4.29	Wirkungsgrad der InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzellen unter dem RG850-Filter . . . . .	110
4.30	I-U-Messung zweier InGaAs/InGaAsP-Tandemsolarzellen . . . . .	112
4.31	I-U-Messung zweier Tandemsolarzellen mit unterschiedlicher Präpa- ration des Tunnelkontaktes . . . . .	113
A.1	Mischungsquadrat von GaAs, InAs, GaP und InP . . . . .	120
A.2	Simulierte externe Quanteneffizienz einer InGaAsP-Solarzelle . . . . .	122



# Tabellenverzeichnis

2.1	Koordinaten der wichtigsten Punkte hoher Symmetrie im k-Raum . . .	13
3.1	Kontaktmaterialien für die Solarzellen . . . . .	57
4.1	Simulierten Tunneldistanzen für den Tunnelkontakt . . . . .	74
4.2	Rumpfniveaus mit Bindungsenergie und Sensitivitätsfaktoren . . . . .	84
4.3	Verhältnisse der In 3d <sub>5/2</sub> , Ga 2p <sub>3/2</sub> und As 3d Rumpfniveaus . . . . .	85
4.4	Parallelkomponenten des Anfangsimpulses der detektierten Elektronen	90
4.5	In/Ga- und Sb/As-Verhältnisse . . . . .	99
4.6	Möglichkeiten für die Wachstumstemperaturen der einzelnen Schichten	101
A.1	Verwendete Parameter für die Simulation der EQE von InGaAsP- Einzelsolarzellen . . . . .	123





# Literaturverzeichnis

- [1] NITSCH, J. ; FISCHEDICK, M.: Die Zukunft der regenerativen Energiewirtschaft - Die sanften Sieger. In: *Politische Ökologie* 87-88 (2004)
- [2] STAISS, F. ; LINKOHR, C. ; ZIMMER, U. ; DÜRRSCHMIDT, W. ; MEYER, A. ; BÖHME, D.: Erneuerbare Energien in Zahlen - nationale und internationale Entwicklung / Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU). 2006. – Forschungsbericht
- [3] SCHULTZ, O. ; GLUNZ, S.W. ; WILLEKE, G.P.: Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 12 (2004), S. 553
- [4] ZHAO, J. ; WANG, A. ; GREEN, M.A. ; FERRAZZA, F.: Novel 19.8% efficient honeycomb textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), S. 1991
- [5] KING, D.L. ; SCHUBERT, W.K. ; HUND, T.D.: World's first 15% efficiency multicrystalline silicon modules. In: *Conf. Record, 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii* (1994), S. 1660
- [6] SHOCKLEY, W. ; QUEISSER, H. J.: Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. In: *J. Appl. Phys.* 32 (1961), S. 510
- [7] MARTÍ, A. ; ARAÚJO, G. L.: Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 43 (1996), S. 203
- [8] GREEN, M.A. ; K., Emery. ; KING, D.L. ; HISHIKAWA, Y. ; WARTA, W.: Solar Cell Efficiency Tables (Version 28). In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 14 (2006), S. 455
- [9] KING, R.R. ; LAW, D.C. ; FETZER, C.M. ; SHERIF, R.A. ; EDMONDSON, K.M. ; KURTZ, S. ; KINSEY, G.S. ; COTAL, H.L. ; KRUT, D.D. ; ERMER, J.H.

- ; KARAM, N.H.: Pathways to 40%-efficient concentrator photovoltaics. In: *Conference Proceedings, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona* (2005), S. 118
- [10] ZAHLER, J.M. ; FONTCUBERTA I MORRAL, A. ; AHN, C.G. ; ATWATER, H.A. ; WANLASS, M.W. ; CHU, C. ; ILES, P.A.: Wafer Bonding and Layer Transfer Processes for High Efficiency Solar Cells. In: *Conference Record of the 29th IEEE PV Specialists Conference* (2002), S. 1039
- [11] FRAAS, L.M. ; AVERY, J.E. ; HUANG, H.X. ; SHIFMAN, E. ; EDMONDSON, K. ; KING, R.R.: Toward 40% and higher solar cells in a new Cassegrainian PV module. In: *Conference Record of the Thirty-first Photovoltaic Specialists Conference* (2005), S. 751
- [12] BAUR, C. ; MEUSEL, M. ; DIMROTH, F. ; BETT, A. W.: Investigation of Ge Component Cells. In: *Conference Record of the 31st IEEE PV Specialists Conf.* (2005), S. 675
- [13] IBACH, H. ; LÜTH, H.: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002
- [14] VURGAFTMAN, I. ; MEYER, J. ; RAM-MOHAN, L.: Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 5815
- [15] SRIVASTAVA, G. P.: Theory of semiconductor surface reconstruction. In: *Rep. Prog. Phys.* 60 (1997), S. 561
- [16] DUKE, C. B.: Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds. In: *Chem. Rev.* 96 (1996), S. 1237
- [17] CHADI, D. J.: Atomic structure of GaAs(100)-(2x1) and (2x4) reconstructed surfaces. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987), S. 834
- [18] PASHLEY, M.D.: Electron counting model and its application to island structures on molecular-beam epitaxy grown GaAs(001) and ZnSe(001). In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), S. 10481

- [19] SCHMIDT, W. G.: III-V compound semiconductor (001) surfaces. In: *Appl. Phys. A* 75 (2002), S. 89
- [20] FROYEN, S. ; ZUNGER, A.: Surface segregation and ordering in III-V semiconductor alloys. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), S. 4570
- [21] ZHANG, S. B. ; FROYEN, S. ; ZUNGER, A.: Surface dimerization induced CuPtB versus CuPtA ordering of GaInP alloys. In: *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995), S. 3141
- [22] ANDERSON, R.L.: Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions. In: *Solid State Electron.* 5 (1962), S. 341
- [23] SZE, S.M.: *Physics of Semiconductor devices*. John Wiley and Sons, 1981
- [24] WINSTON, D.W.: In: *SimWindows* 1.0.5 (1999)
- [25] FRANK, F.C. ; VAN DER MERWE, J.H.: I. One-dimensional dislocations II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth. In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 198 (1949), S. 205–225
- [26] KOLLONITSCH, Z.: *Zur atomaren und elektronischen Struktur der Oberfläche antimonhaltiger Halbleiter*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2005
- [27] WÜRFEL, P.: *Physik der Solarzelle*. Spektrum Akademischer Verlag - Heidelberg Berlin, 2000
- [28] KETATA, K. ; KETATA, M. ; KOUMETZ, S. ; MARCON, J.: Beryllium diffusion mechanisms in InGaAs compounds grown by gas source molecular beam epitaxy. In: *Europhys. Lett.* 45 (1999), S. 348
- [29] [www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html](http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html). Ioffe Physico-Technical Institute, 2006
- [30] KARLINA, L. B. ; KAZANTSEV, A. B. ; SHVARTS, M. Z.: Progress in narrow gap InGaAs/InP element for tandem solar cells. In: *Conference Record of the 24th IEEE PV Specialists Conference* 2 (1994), S. 1918
- [31] DATTA, S. ; ROENKERA, K.P. ; CAHAYA, M.M. ; STANCHINA, W.E.: Implications of hole vs electron transport properties for high speed Pnp heterojunction bipolar transistors. In: *Solid-State Electronics* 43 (1999), S. 73

- [32] CHELIKOWSKY, J. R. ; COHEN, M. L.: Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 14 (1976), S. 556
- [33] COHEN, M. L. ; CHELIKOWSKY, J. R.: *Springer Series in Solid-State Sciences: Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*. Springer-Verlag, 1989
- [34] LEY, L. ; POLLAK, R. A. ; MCFEELY, F. R. ; KOWALCZYK, S. P. ; SHIRLEY, D. A.: Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 9 (1974), S. 600
- [35] HÜFNER, S.: *Photoelectron Spectroscopy*. Springer Verlag, Berlin, 1995
- [36] YU, P. Y. ; CARDONA, M.: *Fundamentals of Semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [37] O'REGAN, B. ; GRÄTZEL, M.: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. In: *Nature* 353 (1991), S. 737
- [38] TÖBEN, L. ; GUNDLACH, L. ; ERNSTORFER, R. ; EICHBERGER, R. ; HANNAPPEL, T. ; WILLIG, F. ; ZEISER, A. ; FORSTNER, J. ; KNORR, A. ; HAHN, P.H. ; SCHMIDT, W.G.: Femtosecond Transfer Dynamics of Photogenerated Electrons at a Surface Resonance of Reconstructed InP(100). In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), S. 067601
- [39] AIKEN, D.J.: Antireflection Coating Design for Series Interconnected Multi-junction Solar Cells. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 8 (2000), S. 563
- [40] BURKHARD, H. ; DINGES, H.W. ; KUPHAL, E.: Optical properties of InGaPAs, InP, GaAs, and GaP determined by ellipsometry. In: *J. Appl. Phys.* 53 (1982), S. 655
- [41] BURGERS, A. R.: How to design optimal metallization patterns for solar cells. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 7 (1999), S. 457
- [42] BADESCU, V. ; LANDSBERG, P.T.: Theory of some effects of photon recycling in semiconductors. In: *Semicond. Sci. Technol.* 8 (1993), S. 1267

- [43] CUI, D. ; HUBBARD, S. M. ; PAVLIDIS, D. ; EISENBACH, A. ; CHELLI, C.: Impact of doping and MOCVD conditions on minority carrier lifetime of zinc- and carbon-doped InGaAs and its applications to zinc- and carbon-doped InP/InGaAs heterostructure bipolar transistors. In: *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002), S. 503
- [44] ESAKI, L.: New Phenomenon in Narrow Germanium p-n Junctions. In: *Phys. Rev.* 109 (1958), S. 603
- [45] NOLTING, Wolfgang: *Grundkurs Theoretische Physik, Band 5: Quantenmechanik Teil 1*. Vieweg Verlag, 1997
- [46] MANASEVIT, H.: Single-Crystal GaAs on Insulating Substrates. In: *Appl. Phys. Lett.* 12 (1968), S. 156
- [47] MANASEVIT, H. ; SIMPSON, W.: The use of metal-organics in the preparation of semiconductor materials: I. Epitaxial gallium-V compounds. In: *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969), S. 17251732
- [48] RAZEGHI, M. ; SCIENCE, Elsevier (Hrsg.): *MOCVD Technology and its Application*. In: *Handbook on Semiconductors*. Mahajan, S., 1994
- [49] STRINGFELLOW, G. B. ; PRESS, Academic (Hrsg.): *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*. San Diego, 1999
- [50] STRINGFELLOW, G. B. ; LTD., Academic Press I. (Hrsg.): *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. London, 1989
- [51] HANNAPPEL, T. ; WILLIG, F.: Vorrichtung und Verfahren zum Überführen einer Probe aus einem Reaktionsgefäß in ein Ultrahochvakuum. In: *German Patent DE 19 837 851* Germany (1999)
- [52] VISBECK, S.: *Entwicklung eines MOVPE-UHV-Transfersystems für die Präparation und Analyse von Halbleitergrenzflächen*, TU Berlin, Diss., 1999
- [53] ASPNES, D. ; STUDNA, A.: Anisotropies in the Above-Band-Gap Optical Spectra of Cubic Semiconductors. In: *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985), S. 1956
- [54] ASPNES, D. E. ; HARBISON, J. P. ; STUDNA, A. A. ; FLOREZ, L. T.: Application of reflectance difference spectroscopy to molecular-beam epitaxy growth of GaAs and AlAs. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988), S. 1327

- [55] HABERLAND, K. ; KURPAS, P. ; PRISTOVSEK, M. ; ZETTLER, J.-T. ; WEYERS, M. ; RICHTER, W.: Spectroscopic process sensors in MOVPE device production. In: *Appl. Phys. A* 68 (1999), S. 309
- [56] LEIBOVITCH, M. ; RAM, P. ; MALIKOVA, L. ; POLLAK, F.H. ; FREEOUF, J.L. ; KRONIK, L. ; MISHORI, B. ; SHAPIRA, Y. ; CLAWSON, A.R. ; HANSON, C.M.: Reflection anisotropy spectroscopy, surface photovoltage spectroscopy, and contactless electroreflectance investigation of the InP/In/sub 0.53/Ga/sub 0.47/As(001) heterojunction system. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 14 (1996), S. 3089
- [57] HABERLAND, K. ; ZORN, M. ; KLEIN, A. ; BHATTACHARYA, A. ; WEYERS, M. ; ZETTLER, J.-T. ; RICHTER, W.: In-situ determination of interface roughness in MOVPE-grown visible VCSELs by reflectance spectroscopy. In: *J. Crystal Growth* 248 (2003), S. 194
- [58] MÖLLER, K. ; KOLLONITSCH, Z. ; GIESEN, C. ; HEUKEN, M. ; WILLIG, F. ; HANNAPPEL, T.: Optical in situ monitoring of MOVPE GaSb(100) film growth. In: *J. Crystal Growth* 248 (2003), S. 244
- [59] ACOSTA-ORTIZ, S.E. ; LASTRAS-MARTÍNEZ, A.: Electro-optic effects in the optical anisotropies of (001) GaAs. In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), S. 1426
- [60] TANAKA, H. ; COLAS, E. ; KAMIYA, I. ; ASPNES, D.E. ; BHAT, R.: In situ determination of free-carrier concentrations by reflectance difference spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991), S. 3443
- [61] ZORN, M. ; KURPAS, P. ; SHKREBTII, A.I. ; JUNNO, B. ; BHATTACHARYA, A. ; KNORR, K. ; WEYERS, M. ; SAMUELSON, L. ; ZETTLER, J.T. ; RICHTER, W.: Correlation of InGaP(001) surface structure during growth and bulk ordering. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 8185
- [62] SCHMIDT, W.G. ; ESSER, N. ; FRISCH, A.M. ; VOGT, P. ; BERNHOLC, J. ; BECHSTEDT, F. ; ZORN, M. ; HANNAPPEL, T. ; VISBECK, S. ; WILLIG, F. ; RICHTER, W.: Understanding reflectance anisotropy: Surface-state signatures and bulk-related features in the optical spectrum of InP(001)(2x4). In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. R16335

- [63] HANNAPPEL, T. ; TÖBEN, L. ; MÖLLER, K. ; WILLIG, F.: In-situ monitoring of InP(100) and GaP(100) interfaces and characterization with RDS at 20 K. In: *J. Electr. Mat.* 30 (2001), S. 1425
- [64] VISBECK, S. ; HANNAPPEL, T. ; ZORN, M. ; ZETTLER, J.-T. ; WILLIG, F.: Temperature dependence and origin of InP(100) reflectance anisotropy down to 20 K. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 245303
- [65] HERTZ, H.: Über einen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung. In: *Ann. d. Physik u. Chemie* 13 (1887), S. 983
- [66] EINSTEIN, A.: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Ann. d. Physik* 17 (1905), S. 132
- [67] BERGLUND, C. N. ; SPICER, W. E.: Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), S. A1030
- [68] SEAH, M.P. ; DENCH, W.A.: Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. In: *Surf. Interf. Anal.* 1 (1979), S. 2
- [69] SAVITZKY, A. ; GOLAY, M.J.E.: Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. In: *Analytical Chemistry* 36 (1964), S. 1627
- [70] HERMAN, M.A. ; RICHTER, W. ; SITTER, H. ; HULL, R. (Hrsg.) ; PARISI, J. (Hrsg.) ; OSGOOD, R.M. (Hrsg.) ; WARLIMONT, H. (Hrsg.): *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004
- [71] BOWEN, D. K. ; TANNER, B. K.: *High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography*. British Library Cataloguing-in-Publication Data, 1998
- [72] HOKE, W.E. ; KENNEDY, T.D. ; TORABI, A.: Simultaneous determination of Poisson ratio, bulk lattice constant, and composition of ternary compounds: In<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, In<sub>0.3</sub>Al<sub>0.7</sub>As, In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>P, and In<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>P. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 4160

- [73] VELLING, P. ; MALZER, S. (Hrsg.) ; MAREK, T. (Hrsg.) ; KIESEL, P. (Hrsg.): *Zur metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) mittels nicht-gasförmiger Quellen für elektronische Heterostruktur-Bauelemente basierend auf III/V-Halbleitern*. Verlag: Lehrstuhl für Mikrocharakterisierung Friedrich-Alexander-Universität, 2002
- [74] BLOOD, P.: Capacitance-voltage profiling and the characterisation of III-V semiconductors using electrolyte barriers. In: *Semicond. Sci. Technol.* 1 (1986), S. 7
- [75] FAUR, M. ; FLOOD, D.J. ; BAILEY, S. ; GORADIA, M.: Electrolyte for EC-V profiling of InP and GaAs based structures. In: *8th International Conference Indium Phosphide and Related Materials. Conference Proceedings (Cat. No.96CH35930)* (Cat. No.96CH35930) (1996), S. 632
- [76] BETT, A. W. ; ADELHELM, R. ; AGERT, C. ; BECKERT, R. ; DIMROTH, F. ; SCHUBERT, U.: Advanced III-V solar cell structures grown by MOVPE. In: *Energy Mater. Sol. Cells* 66 (2001), S. 541
- [77] SCHIMPER, H.-J. ; KOLLONITSCH, Z. ; MÖLLER, K. ; SEIDEL, U. ; BLOECK, U. ; SCHWARZBURG, K. ; WILLIG, F. ; HANNAPPEL, T.: Material studies regarding InP-based high-efficiency solar cells. In: *J. Crystal Growth* 287 (2006), S. 642
- [78] McDERMOTT, B.T. ; GERTNER, E.R. ; PITTMAN, S. ; SEABURY, C.W. ; CHANG, M.F.: Growth and doping of GaAsSb via metalorganic chemical vapor deposition for InP heterojunction bipolar transistors. In: *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), S. 1386
- [79] NEUMANN, S. ; PROST, W. ; TEGUDE, F.-J.: Growth of highly p-type doped GaAsSb:C for HBT application. In: *2003 International Conference Indium Phosphide and Related Materials. Conference Proceedings* (Cat. No.03CH37413) (2003), S. 575
- [80] SCHIMPER, H.-J.: *MOCVD-Präparation von III-V-Materialien auf der Gitterkonstanten von InP(100) für Solarzellen*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2007



- [81] ZHAO, J. ; GREEN, M.A.: Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. In: *IEEE Trans. Electron Devices* 38 (1991), S. 1925
- [82] ZOLPER, J.C. ; KLEM, J.F. ; PLUT, T.A. ; TIGGES, C.P.: GaAsSb-based heterojunction tunnel diodes for tandem solar cell interconnects. In: *Conference Record of the Twenty Fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994 (Cat.No.94CH3365-4)* 2 (1994), S. 1843
- [83] KOLLONITSCH, Z. ; SCHIMPER, H.-J. ; SEIDEL, U. ; MÖLLER, K. ; NEUMANN, S. ; TEGUDE, F.-J. ; WILLIG, F. ; HANNAPPEL, T.: Improved structure and performance of the GaAsSb/InP interface in a resonant tunneling diode. In: *J. Crystal Growth* 287 (2006), S. 536
- [84] LETZIG, T. ; WILLIG, F. ; HAHN, P. H. ; SCHMIDT, W. G.: Experimental and theoretical evidence for a hydrogen stabilized c(2x2) reconstruction of the P-rich InP(001) surface. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), S. 245307
- [85] OHKOUCI, S. ; GOMYO, A.: Scanning tunneling microscopy observations of surface structures on ordered GaInAs layers grown on InP. In: *Appl. Surf. Sci.* 130-132 (1998), S. 447
- [86] MIRECKI MILLUNCHICK, J. ; RIPOSAN, A. ; DALL, B. J. ; PEARSON, C. ; ORR, B. G.: Surface reconstructions of InGaAs alloys. In: *Surf. Sci.* 550 (2004), S. 1
- [87] GOLETTI, C. ; ARCIPRETE, F. ; ALMAVIVA, S. ; CIARADIA, P. ; ESSER, N. ; RICHTER, W.: Analysis of InAs(001) surfaces by reflectance anisotropy spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 193301
- [88] WASSERMEIER, M. ; KAMIYA, I. ; ASPNES, D. E. ; FLOREZ, L. T. ; HARBISON, J. P. ; PETROFF, P. M.: Optical spectroscopy of (001) GaAs and AlAs under molecular-beam epitaxy growth conditions. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (1991), S. 2263
- [89] MUÑOZ, M. ; HOLDEN, T.M. ; POLLAK, F.H. ; KAHN, M. ; RITTER, D. ; KRONIK, L. ; COHEN, G.M.: Optical constants of In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/InP: Experiment and modeling. In: *J. Appl. Phys.* 92 (2002), S. 5878
- [90] BONE, P. A. ; RIPALDA, J. M. ; BELL, G. R. ; JONES, T. S.: Surface reconstructions of InGaAs alloys. In: *Surf. Sci.* 600 (2006), S. 973

- [91] LI, L. ; HAN, B.-K. ; LAW, D. ; BEGARNEY, M. ; HICKS, R.F.: Gallium arsenide and indium arsenide surfaces produced by metalorganic vapor-phase epitaxy. In: *J. Crystal Growth* 195 (1998), S. 28
- [92] TERESHCHENKO, O.E. ; PLACIDI, E. ; PAGET, D. ; CHIARADIA, P. ; BALZAROTTI, A.: Well-ordered (1 0 0) InAs surfaces using wet chemical treatments. In: *Surf. Sci.* 570 (2004), S. 237
- [93] SPRINGER, C. ; RESCH-ESSER, U. ; GOLETTI, C. ; RICHTER, W. ; FIMLAND, B.O.: Surface reflectance anisotropy of indium-terminated GaAs(100) surfaces. In: *Surf. Sci.* 377-379 (1997), S. 404
- [94] WAGNER, C.D. ; DAVIS, L.E. ; ZELLER, M.V. ; TAYLOR, J.A. ; RAYMOND, R.H. ; GALE, L.H.: Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. In: *Surf. and Interf. Analysis* 3 (1981), S. 211
- [95] OLDE, J. ; MANTE, G. ; BARNSCHIEDT, H.-P. ; KIPP, L. ; KUHR, J.-C. ; MANZKE, R. ; SKIBOWSKI, M.: Electronic structure of GaAs(001). In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), S. 9958
- [96] SHIRLEY, D.A.: High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. In: *Phys. Rev. B* 5 (1972), S. 4709
- [97] CHIANG, T.-C. ; LUDEKE, R. ; AONO, M. ; LANDGREN, G. ; HIMPSEL, F.J. ; EASTMAN, D.E.: Angle-resolved photoemission studies of GaAs(100) surfaces grown by molecular-beam epitaxy. In: *Phys. Rev. B* 27 (1983), S. 4770
- [98] STAMPFL, A. ; KEMISTER, G. ; LECKEY, R.C.G. ; RILEY, J.D. ; ORDERS, P.J. ; HILLEBRECHT, F.U. ; FRAXEDAS, J. ; LEY, L.: Band structure of InGaAs. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989), S. 2525
- [99] HAKANSSON, M.C. ; JOHANSSON, L.S.O. ; ANDERSSON, C.B.M. ; KARLSSON, U.O. ; OLSSON, L.Ö. ; KANSKI, J. ; ILVER, L. ; NILSSON, P.O.: The electronic structure of In- and As-terminated InAs(001) surfaces. In: *Surf. Sci.* 374 (1997), S. 73
- [100] DE PADOVA, P. ; PERFETTI, P. ; QUARESIMA, C. ; RICHTER, C. ; HECKMANN, O. ; ZERROUKI, M. ; JOHNSON, R.L. ; HRICOVINI, K.: New electronic surface

- states on In-terminated InAs(002)4x2-c(8x2) clean surfaces. In: *Surf. Sci.* 532-535 (2003), S. 837
- [101] MAGRI, R. ; ZUNGER, A.: Theory of optical properties of 6.1 Å III-V superlattices: The role of the interfaces. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 21 (2003), S. 1896
- [102] KOLLONITSCH, Z. ; SCHIMPER, H.-J. ; SEIDEL, U. ; WILLIG, F. ; HANNAPPEL, T.: In situ monitoring and benchmarking in UHV of InP/GaAsSb heterointerface reconstructions prepared via MOVPE. In: *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006), S. 4033
- [103] STEINSHNIDER, J. ; HARPER, J. ; WEIMER, M. ; LIN, C.-H. ; PEI, S.S. ; CHOW, D.H.: Origin of antimony segregation in GaInSb/InAs strained-layer superlattices. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), S. 4562
- [104] PITTS, O.J. ; WATKINS, S.P. ; WANG, C.X. ; FINK, V. ; KAVANAGH, K.L.: Antimony segregation in GaAs-based multiple quantum well structures. In: *J. Crystal Growth* 254 (2003), S. 28
- [105] KURTZ, S.R. ; FAINE, P. ; OLSON, J.M.: Modeling of two-junction, series-connected tandem solar cells using top-cell thickness as an adjustable parameter. In: *J. Appl. Phys.* 68 (1990), S. 1890
- [106] ADACHI, S.: Optical dispersion relations for GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, AlGaAs, and InGaAsP. In: *J. Appl. Phys.* 66 (1989), S. 6030
- [107] RAJALAKSHMI, R. ; ARORA, B.M.: Optical absorption in In<sub>0.72</sub>Ga<sub>0.28</sub>As<sub>0.60</sub>P<sub>0.40</sub>:Ge. In: *J. Appl. Phys.* 67 (1990), S. 3533
- [108] ZIELINSKI, E. ; SCHWEIZER, H. ; EISELE, H. ; WEIMANN, G. ; STREUBEL, K.: Excitonic transitions and exciton damping processes in InGaAs/InP. In: *J. Appl. Phys.* 59 (1986), S. 2196
- [109] ADACHI, S.: *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds*. John Wiley & Sons, 1992
- [110] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. In: *www.nrel.gov/*. American Society for Testing and Materials (ASTM)

- [111] HAHN, D. ; JASCHINSKI, O. ; WEHMAN, H.-H. ; SCHLACHETZKI, A. ; VON ORTENBERG, M.: Electron-Concentration Dependence of Absorption and Refraction in n-In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As near the band-edge. In: *J. Electr. Mat.* 24 (1995), S. 1357
  
- [112] ASPNES, D.E. ; STUDNA, A.A.: Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. In: *Phys. Rev. B* 27 (1983), S. 985

# Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

## Schriftliche Publikationen

1. H.-J. Schimper, Z. Kollonitsch, K. Möller, U. Seidel, U. Bloeck, K. Schwarzburg, F. Willig and T. Hannappel; *Material studies regarding InP-based high-efficiency solar cells*, J. Cryst. Growth **287** (2006) S.642
2. Z. Kollonitsch, H.-J. Schimper, U. Seidel, K. Möller, S. Neumann, F.-J. Tegude, F. Willig and T. Hannappel; *Improved structure and performance of the GaAsSb/InP interface in a resonant tunneling diode*, J. Cryst. Growth **287**(2006) S.536
3. H.-J. Schimper, Z. Kollonitsch, K. Möller, U. Seidel, U. Bloeck, K. Schwarzburg, F. Willig, T. Hannappel; *New materials for InP-based high efficiency solar cells*, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona Spain 2005 S.492
4. Z. Kollonitsch, H.-J. Schimper, U. Seidel, F. Willig and T. Hannappel; *In situ monitoring and benchmarking in UHV of InP/GaAsSb heterointerface reconstructions prepared via MOVPE*, Applied Surface Science **252** (2006) S.4033
5. U. Seidel, H.-J. Schimper, E. Sagol, U. Bloeck, K. Schwarzburg, T. Hannappel; *InGaAs/GaAsSb tunnel junction employed in a low band gap tandem solar cell*, Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden Sept. 2006 S.426
6. U. Seidel, H.-J. Schimper, Z. Kollonitsch, K. Möller, K. Schwarzburg, T. Hannappel; *Growth of an InGaAs/GaAsSb tunnel junction for an InP-based low band gap tandem solar cell*, J. Cryst. Growth **298** (2007) S.777
7. U. Seidel, B.E. Sağol, N. Szabó, K. Schwarzburg, T. Hannappel; *Interface investigations of a monolithic III-V tandem solar cell with an InGaAs/GaAsSb tunnel junction*, Proceedings of the 12th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Bratislava, Slowakei Juni 2007 S.179

## Vorträge und Poster

1. K. Möller, Z. Kollonitsch, U. Seidel, Ch. Giesen, M. Heuken, F. Willig, T. Hannappel; *In-situ Untersuchungen mit Reflexions Anisotropie Spektroskopie beim MOCVD-Wachstum von InSb(100)*; 18. DGKK-Arbeitstreffen Epitaxie von III/V-Halbleitern, Bremen 2003
2. Möller, K.; Kollonitsch, Z.; Seidel, U.; Giesen, Ch.; Heuken, M.; Willig, F.; Hannappel, T.; *In-situ monitoring and UHV-characterization of MOVPE-grown InSb(100)*. 12th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, Maui, Hawaii 2004
3. Schimper, H.-J.; Kollonitsch, Z.; Möller, K.; Seidel, U.; Bloeck, U.; Giesen, C.; Heuken, M.; Schwarzburg, K.; Willig, F.; Hannappel, T.; *Untersuchungen zur Entwicklung von InP-basierten III-V Solarzellen*, 19. DGKK - Arbeitskreistreffen Epitaxie von III/V-Halbleitern Freiburg 2004
4. Kollonitsch, Z.; Seidel, U.; Neumann, S.; Tegude, F.-J.; Willig, F.; Hannappel, T.; *InP growth on c (4 x 4) and (1 x 3) reconstructed GaAsSb (100) surfaces*, Frühjahrstagung der DPG Berlin 2005
5. Schimper, H.-J.; Kollonitsch, Z.; Möller, K.; Seidel, U.; Bloeck, U.; Schwarzburg, K.; Willig, F.; Hannappel, T.; *InP- based III -V solar cells*, Frühjahrstagung der DPG Berlin 2005
6. Kollonitsch, Z.; Seidel, U.; Neumann, S.; Tegude, F.-J.; Willig, F.; Hannappel, T.; *In-situ and UHV studies of MOCVD-grown InP on differently reconstructed GaAsSb(100) surfaces*, 12th Biennial Workshop on Organometallic vapor phase epitaxy Big Sky, MO, USA 2005
7. Schimper, H.-J.; Kollonitsch, Z.; Moeller, K.; Seidel, U.; Bloeck, U.; Schwarzburg, K.; Willig, F.; Hannappel, T.; *Material studies regarding InP-based high-efficiency solar cells*, 16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxie Big Sky, MO, USA 2005
8. Schimper, H.-J.; Kollonitsch, Z.; Möller, K.; Seidel, U.; Bloeck, U.; Schwarzburg, K.; Willig, F.; Hannappel, T.; *Interface and material studies regarding InP-based high efficiency solar cells*, 17th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion Rauris, Austria 2005

- 
9. Schimper, H.-J.; Kollonitsch, Z.; Möller, K.; Seidel, U.; Bloeck, U.; Schwarzburg, K.; Willig, F.; Hannappel, T.: *New materials for InP-based high efficiency solar cells*, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference Barcelona, Spain 2005
  10. Schimper, H.-J.; Seidel, U.; Bloeck, U.; Regolin, I.; Tegude, F.-J.; Schwarzburg, K.; Willig, F.; Hannappel, T.: *III-V Einzelsolarzellen auf der Gitterkonstanten von InP (100)*. 20. DGKK - Arbeitskreistreffen Epitaxie von III/V- Halbleitern, Duisburg 2005
  11. Seidel, U.; Schimper, H.-J.; Bloeck, U.; Schwarzburg, K.; Willig, F.; Hannappel, T.: *III-V-Tandemsolarzellen mit niedrigen Bandlücken auf der Gitterkonstanten von InP(100)*. 20. DGKK Arbeitskreistreffen Epitaxie von III/V- Halbleitern, Duisburg 2005
  12. U. Seidel, H.-J. Schimper, U. Bloeck, K. Schwarzburg, F. Willig, T. Hannappel: *III-V-Tandemsolarzelle auf der Gitterkonstanten von InP*, Humboldt-Universität zu Berlin 2006
  13. U. Seidel, H.-J. Schimper, U. Bloeck, K. Schwarzburg, F. Willig, T. Hannappel: *III-V materials for multi-junction solar cells on the lattice constant of InP*, Frühjahrstagung der DPG, Dresden 2006
  14. U. Seidel, H.-J. Schimper, U. Bloeck, K. Schwarzburg, F. Willig, T. Hannappel: *InP-based tandem solar cell with low band gaps*, Frühjahrstagung der DPG, Dresden 2006
  15. U. Seidel, H.-J. Schimper, Z. Kollonitsch, U. Bloeck, E. Sagol, K. Schwarzburg, F. Willig, T. Hannappel: *InP-based tandem solar cell with low band gaps*, 13th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, Miyazaki, Japan 2006
  16. U. Seidel, H.-J. Schimper, E. Sagol, U. Bloeck, K. Schwarzburg, T. Hannappel: *InGaAs/GaAsSb tunnel junction employed in a low band gap tandem solar cell*, 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden 2006
  17. U. Seidel, E. Sagol, U. Bloeck, K. Schwarzburg, T. Hannappel: *Grenzflächenuntersuchungen an einer InGaAs/GaAsSb-Tunnelodiode für eine III-V-*

- Tandemsolarzelle auf InP(100)*, 21. DGKK - Arbeitskreistreffen Epitaxie von III/V- Halbleitern, Ulm 2006
18. U. Seidel, B.E. Sağol, N. Szabó, K. Schwarzburg, T. Hannappel; *InP(100)-based low band gap tandem solar cell with an InGaAs/GaAsSb tunnel junction*, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg 2007
  19. U. Seidel, B.E. Sağol, N. Szabó, W. Albrecht, K. Schwarzburg, T. Hannappel; *InGaAs/GaAsSb tunnel junction in an InP(100)-based low band gap tandem solar cell*, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg 2007
  20. U. Seidel, B.E. Sağol, N. Szabó, K. Schwarzburg, T. Hannappel; *InGaAs/GaAsSb-interface studies in a tunnel junction of a low band gap tandem solar cell*, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, Frankreich 2007
  21. U. Seidel, B.E. Sağol, N. Szabó, K. Schwarzburg, T. Hannappel; *Interface investigations of a monolithic III-V tandem solar cell with an InGaAs/GaAsSb tunnel junction*, 12th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Bratislava, Slowakei 2007



# Mein herzlichster Dank gebührt ...

allen Menschen, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben. Besonders danken möchte ich:

- Dr. habil. Thomas Hannappel für die Betreuung während meiner Arbeit am HMI und seine stets positive Denkweise gegenüber allen auftretenden Problemen.
- Prof. Dr. Recardo Manzke für die unkomplizierte Übernahme der Tätigkeit als Erstgutachter an der Humboldt-Universität zu Berlin.
- Kristof Möller für die tiefgründige Einführung in die Technik der MOCVD mit all ihren Tücken und für die vielen Diskussionen zum Wachstum von III-V-Halbleitern.
- Dr. Zadig Kollonitsch für die sehr gute Zusammenarbeit in Sachen III-V-Grenzflächen, speziell wenn Antimon im Spiel war.
- Hermann-Josef Schimper für die Einführung in die Welt der Herstellung und Vermessung von III-V-Solarzellen.
- Dr. Klaus Schwarzburg für die Hilfe bei sämtlichen Fragestellungen bezüglich Halbleiter, Solarzellen und Computer.
- Sven Kubala (Mr. UHV) für die ständige Hilfsbereitschaft und die schnelle Lösung aller technischen Probleme, sowie für die vielen Versuche am STM.
- Dr. Erol Sagol für das sehr angenehme Büroklima, für die Prozessierung der Solarzellen, speziell für die Verbesserung der ohmschen Kontakte und der Lithographieprozesse.
- Ulrike Bloeck für die schönen Mikroskopaufnahmen, für die Prozessierung der Solarzellen und fürs Blumen gießen im Büro.

- Dr. Tobias Letzig für die Beantwortung aller Fragen bezüglich InP und für die interessanten IR-Messungen, die zusammen mit Julian Tornow durchgeführt wurden.
- Wiebke Albrecht für sämtliche entlastende Tätigkeiten, speziell für die Zeichnungen für meine Dissertation.
- der kompletten Chemiefraktion (Dr. Silke Felber, Dr. Guido Morbach, Dr. Carlo Dinkel, Dr. Abdelkrim Chemseddine, Olaf Lettau, Ursula Michalczik und Kathleen Kümmel) für die Bereitstellung und Erneuerung des Königswassers, für die Benutzung der Öfen, für die Reinigung der Probenräger und für das (tägliche) Waschen des *Liners*.
- den „Laserleuten“ (Dr. Rainer Eichberger, Dr. Lars Gundlach, Dr. Liana Socaciu-Siebert, Dr. Jodi Szarko und Antje Neubauer) für die sehr gute Zusammenarbeit in Sachen 2PPE-Messungen, UHV-Transfer und Nutzung der XPS/UPS-Kammer.
- den Damen aus dem Sekretariat, die mir den Weg durch den Bürokratie-Jungle dieses Instituts bahnten: Gabriele Bodmeier, Karin Regelin, Mirjam Guerra, Grace Bahr.
- Dr. David Fuertes Marrôn, Sebastian Lehmann und Jörg Beckmann aus der Abteilung SE2 für die Benutzung des Sonnensimulators und des QE-Messplatzes.
- Artur Poloczek und Ingo Regolin von der Universität Duisburg-Essen für die SiN-Beschichtungen meiner Solarzellen und das Wachstum von C-dotierten InGaAs-Schichten und -Solarzellen.
- Andreas Bächle und Stephan Jochum von AL Technologies GmbH (ehemals IPAG) für die schnelle Durchführung zahlreicher Messungen (HR-XRD, Hall und PL) und deren Interpretation.

Außerdem danke ich meinem privaten Umfeld, speziell meinen Eltern und Großeltern für die Unterstützung in jeglicher Hinsicht. Ein besonderer Dank gebührt Andrea, die mich in der Endphase seelisch und moralisch stark unterstützt hat.

# Lebenslauf

- 10.04.1976 geboren in Berlin-Friedrichshain
- 1982-1990 Besuch der 40.POS Berlin-Prenzlauer Berg
- 1990-1995 Besuch des Käthe-Kollwitz-Gymnasiums Berlin-Prenzlauer Berg
- Juni 1995 Abitur
- 
- 1995-1996 Grundwehrdienst bei der Bundeswehr in Neumünster
- 
- 1996-2002 Physikstudium an der Humboldt-Universität zu Berlin
- 1996-2002 Werkstudent bei der Siemens AG (Verkehrstechnik)
- 2001-2002 Diplomarbeit in der AG Elektronische Eigenschaften  
und Supraleitung bei Prof. Dr. R. Manzke - Titel der Diplomarbeit:  
 *$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  -Einkristalle: Vom Supraleiter zum Isolator*
- Juli 2002 Diplom in Physik
- 
- 2002-2003 Werkstudent bei der Siemens AG (Verkehrstechnik), Berlin
- 
- 2003-2007 Doktorarbeit am Hahn-Meitner-Institut Berlin, Abteilung SE4



# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sämtliche wissentlich verwendete Textausschnitte, Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet.